

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean MORETTI

Licencié ès-Sciences

Diplômé d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHY-
DRÉGÉNATION DES ACIDES ALIPHATIQUES
SUPÉRIEURS.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Janvier 1948 devant la Commission d'examen

MM. A. TIAN	Président.
E. RAYMOND	} Examinateurs.
P. ROUARD	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
C.O.L. 31.2186
42, quai Gailleton, 42

—
1948

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA DÉSHYDROGÉNATION DES ACIDES
ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean MORETTI

Licencié ès-Sciences

Diplômé d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHY-
DROGÉNATION DES ACIDES ALIPHATIQUES
SUPÉRIEURS.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Janvier 1948 devant la Commission d'examen

MM. A. TIAN	Président.
E. RAYMOND	} Examineurs.
P. ROUARD	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
C.O.L. 31.2186
42, quai Galliéon, 42

—
1948

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur

M. F.-R. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques

(14 juin 1940)

Doyen et Professeur honoraire : M. A. MARCHAUD

Professeurs honoraires :

MM. CAULLERY, J. PERES, J. COTTE, H. BIERRY

Doyen : M. E. TRAYNARD Assesseur : M. P. CHOUX

Secrétaire : M. H. LANFRANCHI

Professeurs :

- | | |
|-------------------|--|
| MM. P. SÈVE | Physique industrielle. |
| A. TIAN | Chimie générale. |
| M. KOLLMANN .. | Zoologie générale. |
| J. BOSLER | Astronomie. |
| E. TRAYNARD .. | Calcul différentiel et intégral. |
| L. MARGAILLAN . | Chimie industrielle. |
| G. CORROY | Géologie et Minéralogie. |
| P. CHOUX | Botanique générale. |
| E. RAYMOND ... | Chimie P.C.B. |
| R. THIRY | Mécanique rationnelle et Mécanique
des fluides. |
| G. PETIT | Biologie animale. |
| H. PRAT | Biologie végétale. |
| P. ROUARD | Physique générale. |
| N... .. | Physiologie. |
| R. CERIGHELLI . | Agronomie coloniale. |
| J. VALENSI | |
| P. DESNUELLE . | Chimie biologique et corps gras. |

Chargé de Cours :

- M. G. MORIN

Maîtres de Conférences :

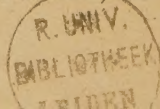
- MM. C. JAUSSEMAN .. Physique P.C.B.
C. PAUC
- A. FAVRE

Chargés de Conférence :

- MM. C. ROUCH
- J. ROCHE
- TAXY-FABRE ...
- E. CALVET
- J. TIMON-DAVID
- A. FAVRE
- G. MALCUIT ...

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. E. MEISSONNIER, H. BIMAR, D. RICARD



A MONSIEUR LE PROFESSEUR RAYMOND

Hommage respectueux et reconnaissant.

Mon Maître, Monsieur le Professeur E. RAYMOND, m'a proposé le sujet de ce travail et ne m'a jamais ménagé ses encouragements et ses conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très vive gratitude.

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur A. TIAN, président de mon jury de thèse, et Monsieur le Professeur P. ROUARD, pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION DES ACIDES ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS

INTRODUCTION

Malgré les récents progrès que la mécanique quantique lui a permis de réaliser, la Physique moléculaire ne peut encore calculer tous les éléments structuraux des longues chaînes hydrocarbonées. Elle est incapable d'évaluer les différences existant entre les diverses liaisons C-H et de déterminer quels sont les hydrogènes les moins liés aux carbones correspondants, ni par suite la zone d'affinité minimum de la liaison C-H.

Cette donnée précieuse, qui échappe encore aux calculs de la Physique, la Chimie Organique pourrait la fournir, au moins en partie, si elle parvenait à déshydrogéner les acides gras supérieurs. Une telle déshydrogénation, d'ailleurs, intéresserait aussi la biologie et l'industrie. L'organisme, en effet, grâce à des catalyseurs diastasiques, déshydrogène les graisses pour les assimiler : le biologiste pourrait ainsi comparer les résultats de la même opération effectuée « in vivo » et « in vitro » ; l'industrie, de son côté, trouverait là le moyen de passer des graisses solides et inassimilables aux huiles liquides et digestibles.

Aussi ce problème a-t-il fait l'objet de plusieurs études, dont la première, datant de 1916, a fourni la matière d'un brevet que les travaux ultérieurs tantôt confirment, tantôt infirment. Selon les uns (comme nous le verrons en détail plus loin), il suffit de chauffer des huiles à 250° en pré-

sence de métaux pour obtenir des produits d'indice d'iode plus élevé, donc moins saturés. Selon les autres, les catalyseurs les plus variés n'ont jamais donné aucun résultat.

Ces contradictions s'expliquent en partie par les difficultés que présente la déshydrogénation des acides gras supérieurs, difficultés qui apparaissent nettement quand on compare à ce point de vue carbures et acides aliphatiques :

La déshydrogénation des carbures saturés gras est facile car leurs chaînes sont stables, même à des températures assez élevées, en sorte que souvent la chaleur suffit à leur faire perdre de l'hydrogène :

Ainsi, à 600°, en 77 secondes, le butane donne 50 % de butène. En présence d'un catalyseur, à la même température, le rendement s'élève à 90-95 % pour une durée de contact de 2 secondes [1].

Avec les carbures aromatiques, même facilité : à partir du cyclohexène on obtient du benzène par chauffage à 480° en présence de fer ou de cobalt, avec un rendement de 40-45 % [2].

A 350°, avec du benzol comme accepteur, Pt ou Ni comme catalyseur, on déshydrogène en naphthaline la tétraline (100 %) et la décaline (73 %) [3].

Il n'en est plus de même dans le cas des acides gras. On ne peut utiliser de telles températures pour leur déshydrogénation, car leurs molécules sont peu stables et se décomposent déjà partiellement en carbure et CO² dès qu'on les chauffe vers 260-280°. Cette décomposition, pratiquement complète vers 400-500°, est fortement accélérée par les catalyseurs métalliques, en particulier par les métaux. Pour déshydrogéner les acides gras, on est donc obligé d'opérer à température peu élevée ; cette condition accroît la difficulté mais rend plus probable l'obtention d'acides éthyléniques bien définis au lieu de mélanges d'acides non saturés.

Je me suis donc proposé de déshydrogéner les acides

gras supérieurs et de déterminer la place qu'occupe dans la chaîne la double liaison ainsi créée. Afin qu'elle se forme d'emblée dans la région où les hydrogènes sont les moins stables, les moins liés à la molécule, et pour éviter si possible les réactions secondaires, j'ai écarté les déshydrogénants trop actifs (Cl, S) et conduit mes recherches à l'aide de catalyseurs métalliques seuls, en l'absence de tout accepteur d'hydrogène susceptible de modifier la réaction primaire de déshydrogénation.

Dans une première partie, j'étudierai l'action catalytique de divers métaux. L'un d'entre eux paraissant particulièrement actif, j'examinerai en détail, dans une deuxième partie, les réactions auxquelles il donne lieu. Dans la troisième partie, j'établirai la place de la liaison éthylénique créée par ce catalyseur dans les chaînes en C¹², C¹⁶ et C¹⁸.

En plus de son triple intérêt physico-chimique, biologique et industriel, cette étude permettra d'expliquer les contradictions apparentes des travaux antérieurs que nous allons maintenant passer en revue.

TRAVAUX ANTERIEURS

Alors que les mémoires et brevets sur la déshydrogénation des carbures saturés se chiffrent par centaines entre 1920 et 1940, les travaux sur la déshydrogénation catalytique des acides gras, à ma connaissance, ne dépassent pas la dizaine.

1. — Le premier en date est celui de Harold A. Levey (1916, Brevet publié en 1921) [5]. L'auteur chauffe de l'huile de graine de coton ⁽¹⁾ à 250° sous une atmosphère d'hydrogène à la pression normale, en présence de Ni déposé sur kieselguhr.

Au bout de 10 à 14 heures, l'indice d'iode de l'huile a augmenté de 8 % ; si l'on remplace l'hydrogène par de l'azote ou du gaz carbonique, l'accroissement d'indice atteint 10 à 12 % ; il s'élève même à 20 % dans un courant de CO. Il semble donc que, dans les conditions mêmes où s'effectue d'ordinaire l'hydrogénation (pression d'hydrogène, présence de Ni), une déshydrogénation ait lieu, puisque les huiles ainsi traitées sont devenues plus siccatives et fixent un plus grand poids d'iode.

Levey obtient des résultats analogues avec d'autres huiles et d'autres catalyseurs. Par exemple, l'huile de périlla ⁽²⁾, hydrogénée en présence de Pt ou Ni, voit son indice d'iode passer de 190 à 90, variation normale, puis remonter à 140. L'élévation de température favoriserait

(1) L'huile de coton se compose de glycérides des acides suivants : oléique (4 à 10 %), linoléique (36 à 43 %), linolénique (44 à 49 %), stéarique, palmitique, arachidique (7 à 8 %), indice d'iode moyen : 100-105.

(2) L'huile de périlla se compose des glycérides des acides suivants : Oléique (4 à 13 %), linoléique (56 %), linolénique (22 %), stéarique, (3 à 12 %). Indice d'iode moyen : 200 [42].

cette « déshydrogénation », quoique, Levey le reconnaît, cette deuxième phase ne soit pas purement et simplement l'inverse de la première. En effet, le produit final obtenu dans ces conditions est bien plus siccatif qu'après une simple hydrogénation partielle.

2. — W. Normann, en 1923 [6], confirme les observations de Levey. Hydrogénant de l'huile de coton, il mesure les indices d'iode suivants :

69 au bout d'une heure à 250° ;

48 au bout de deux heures à 250° ;

54 au bout de trois heures à 250°.

Il constate donc une remontée de 6 unités. Il trouve étrange que le Ni déshydrogène en présence d'H². Le fait lui paraît plus normal « en présence de CO qui peut donner CH⁴, ce qui du reste n'est pas démontré ». Normann ne peut « reproduire ces expériences à volonté », mais considère cependant « le départ d'hydrogène des huiles comme un fait établi ». Selon lui, cette déshydrogénation expliquerait pourquoi il est difficile d'hydrogéner complètement les huiles. Quant aux différents acides iso-oléiques trouvés par Moore [30] au cours de l'hydrogénation des huiles, Normann rend compte de leur formation par deux mécanismes possibles simultanément : l'acide stéarique se déshydrogénerait en donnant un acide iso-oléique ; et par ailleurs, les acides en C¹⁸ plusieurs fois éthyléniques, saturés au cours de l'hydrogénation, perdraient ensuite accidentellement 2 H en une position autre que la position 9-10, donnant ainsi des acides iso-oléiques. Par un mécanisme analogue, Normann explique pourquoi l'huile de périlla de Levey est devenue plus siccativ. On sait que la siccativité d'une huile varie avec la position de la liaison éthylénique dans la chaîne acide. Normann pense donc qu'après hydrogénation de l'huile de périlla, une déshydrogénation partielle se produit, mais que les doubles liaisons se reforment à une autre place.

Hypothèse d'ailleurs partiellement confirmée par les re-

cherches de Bauer et Mitsotakis [7]. Ces auteurs montrent que dans l'hydrogénation de l'acide linoléique, la double liaison en 9-10 se sature, alors que celle en 12-13 reste inchangée. Ils expliquent ainsi, sans faire appel à un déplacement de la double liaison ni à une déshydrogénation, la formation d'acides iso-oléiques constatée au cours de l'hydrogénation des huiles.⁽³⁾

Les faits semblent donc indiquer que le Ni catalyse simultanément l'hydrogénation et la déshydrogénation, la température favorisant cette dernière réaction.

3. — Dans un mémoire paru en 1930, Tzonev et Yavnel concluent dans le même sens [8]. Ils chauffent pendant 4 heures à 320° une huile de tournesol⁽⁴⁾ avec un catalyseur contenant 1 % de Ni et 0,25 % de Hg, et obtiennent une huile ayant un indice d'iode de 144,4 douée de propriétés siccatives importantes.

Mais vers la même époque paraissent des travaux infirmant les conclusions précédentes : alors que les huiles se déshydrogènent facilement, les acides gras résistent à toute tentative.

4. — Les faits généraux connus sur la déshydrogénation amènent deux Japonais, Suzuki et Kurita (1928) [9] à opérer à des températures élevées et à basse pression. Ils essaient alors sur les acides gras supérieurs les catalyseurs suivants :

Ni réduit, noir de Pt, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, NiO, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Co₂O₃, MoO₃, Ag₂O, SnO₂, Bi₂O₃.

Ils opèrent sous atmosphère de CO₂, à des pressions variant de 10 mm à 0,1 mm de Hg, et à des températures échelonnées de 200 à 300°. En aucun cas, ils ne constatent de déshydrogénation.

(3) Par exemple, l'acide iso-oléique 12-13 se forme au cours du durcissement de l'huile d'arachide, qui contient de l'acide linoléique.

(4) L'huile de tournesol est un mélange des glycérides des acides suivants :

Linoléique (57 %), oléique (33 %), palmitique (3,5 %), stéarique (2,9 %), arachidique (0,6 %), lignocérique (0,4 %). Indice d'iode moyen : 90 à 100 (d'après Ubbelohde, p. 160) [42].

5. — Trois autres Japonais, Kita, Masume et Kino (1924) [10], se fiant aux conclusions de Levey et Normann, recherchent si la température de déshydrogénation du Ni est abaissée par le Cu. (Dewar et Liebmann, auparavant, avaient montré que le Cu active le Ni.) A cet effet, ils préparent des catalyseurs au Ni sur kaolin contenant des proportions variables de Cu :

- a) 16,9 % Ni et 3,1 % Cu.
- b) 14 % Ni et 6 % Cu.
- c) 10,5 % Ni et 9,5 % Cu.
- d) 20 % Ni et 0 % Cu.

Ils chauffent pendant 7 h. 30 à 285° un acide stéarique ($i = 2,2$) avec ces divers catalyseurs. Après l'opération, le produit brut a un indice compris entre 15 et 30 selon le cas. Mais après extraction de l'insaponifiable, l'indice d'iode de l'acide gras varie entre 0,9 et 1,0 : leur acide impur a été hydrogéné ! Ils séparent par contre 30 à 40 % d'insaponifiable (indice variant de 27 à 70), « vraisemblablement, dit leur mémoire, des carbures non saturés, des cétones, et leurs produits de décomposition ».

Il semble donc que le Ni réduit, pas plus que les mélanges Ni-Cu, ne déshydrogène l'acide stéarique dans ces conditions. Par contre ces métaux produisent une importante décarboxylation.

Tels sont, à notre connaissance, les seuls mémoires sur la déshydrogénation catalytique des acides gras en l'absence d'accepteur. Signalons cependant encore un travail susceptible d'éclairer ce problème.

6. — Hans Jahn [4] avait étudié l'action de la poudre de zinc à 300° sur les acides formique, acétique et butyrique. Selon lui, ces acides se décomposeraient en H_2 , CO, cétones, carbures. Hébert [4], en 1903, voulut vérifier ces faits sur les acides supérieurs. Il distillait de la stéarine commerciale en présence de métaux. Les métaux les plus facilement oxydables : Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, réagissent facilement à 350° ; ils décomposent les acides gras saturés

en CO^2 , H^2 et carbures éthyléniques plus ou moins polymérisés. Les métaux peu oxydables : Cu, Ag, etc..., dans ces mêmes conditions, ne décomposent pas les acides gras ou ne le font que dans des proportions beaucoup plus faibles. Hébert confirme l'hypothèse de Jahn : sous l'action des métaux, les acides gras donnent bien des stéarones ; mais celles-ci, aussitôt formées, se décomposent en CO , H^2 et en carbures éthyléniques dont le nombre d'atomes de Carbone est sans relation directe avec le nombre d'atomes de Carbone de l'acide initial. (L'acide en C^{12} par exemple, donne des carbures en C^8 , C^{20} , C^{26} .)

On peut donc répartir ces travaux en deux groupes :

a) Les chimistes du premier groupe essaient sur les acides gras un grand nombre de catalyseurs, métaux ou oxydes, sans aucun succès ;

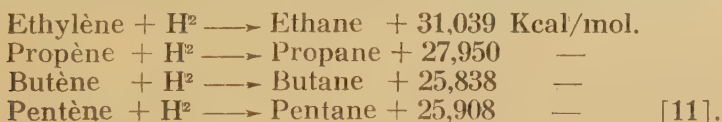
b) Les autres constatent, au cours de l'hydrogénation des huiles, une baisse puis une remontée de l'indice d'iode et obtiennent des produits plus siccatifs. Ils concluent à une déshydrogénation sans vérifier la présence éventuelle de carbures non saturés ni des déplacements de doubles liaisons.

Cette étude préliminaire permet déjà d'orienter ce travail. Hydrogénation et déshydrogénation semblent deux réactions inverses, aboutissant à un équilibre, dépendant en particulier de la température. Pour déterminer la zone de température favorable à la déshydrogénation, j'étudierai avant toute expérience, la thermicité de la réaction.

ETUDE THERMODYNAMIQUE

Entre la déshydrogénation des carbures saturés et celle des acides gras, il existe, on vient de le voir, une grande différence de facilité. La thermicité de ces deux opérations va nous en donner une des raisons.

Les mesures calorimétriques directes, à partir des carbures non saturés gazeux, permettent d'établir que, à 0° :



Nous pouvons en déduire qu'en moyenne :



L'hydrogénation est exothermique et elle varie peu avec la longueur de la chaîne.

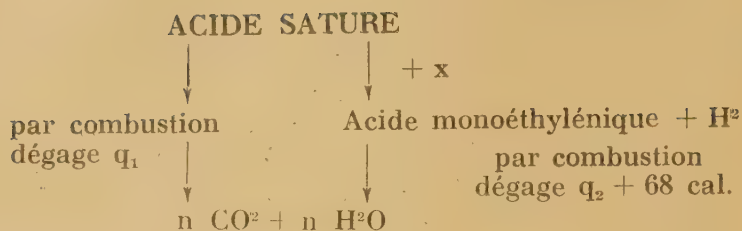
Par suite, la *déshydrogénation* des carbures saturés, réaction *endothermique*, sera favorisée par les températures élevées qu'ils supportent assez facilement sans se décomposer, et se fera presque aussi bien avec les carbures supérieurs qu'avec les premiers termes de la série.

En va-t-il de même avec les acides gras supérieurs ? Les rares données des tables numériques vont nous permettre de l'établir.

Soit x la chaleur de déshydrogénation d'un acide gras saturé,

q_1 sa chaleur de combustion,

q_2 celle de son isologue monoéthylénique.



Du schéma ci-dessus, il ressort que :

$$(1) \quad q_1 = x + q_2 + 68$$

(on se souvient, en effet, que $\text{H}^2 + 1/2 \text{ O}^2 = \text{H}^2\text{O} + 68$).

De l'équation (1) on tire :

$$(2) \quad x = q_1 - q_2 - 68.$$

Schjänberg [11] a déterminé les chaleurs de combustion du butyrate et du crotonate de méthyle, d'une part, de butyle d'autre part. Il a trouvé :

butyrate de méth. : $q_1=693$ crotonate de méth. : $q_2=651,9$	butyrate de butyle : $q_1=1157,8$ crotonate de but. : $q_2=1117,7$
$q_1 - q_2 = 41,1$	$q_1 - q_2 = 40,1$

Portons ces valeurs dans (2). La chaleur de déshydrogénation de l'acide butyrique est :

$$x = -27 \text{ (ou } -28) \text{ Kcal/mol.}$$

Stohmann [12] a mesuré les chaleurs de combustion à volume constant des acides en C^{11} et C^{18} saturés et mono-insaturés.

Il a trouvé :

pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2$: $q_1 = 1613,3$	}	$q_1 - q_2 = 36,7$
pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^2$: $q_2 = 1576,6$		
pour $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$: $q_1 = 2711,8$	}	$q_1 - q_2 = 34,2$
pour $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$: $q_2 = 2677,6$		

Ces valeurs donnent pour x respectivement -32 et -34 Kcal.

Ainsi, la déshydrogénation des acides gras est *endothermique* comme celle des carbures et sa thermicité diminue

quand la longueur de la chaîne augmente. La déshydrogénation des acides aliphatiques supérieurs est donc plus difficile que celle des termes inférieurs.

L'absorption de chaleur étant sensiblement la même pour les carbures et pour les acides, la déshydrogénation de ces derniers exigera en principe l'emploi de températures élevées voisines de celles utilisées pour déshydrogéner les carbures.

Mais, alors que les carbures supportent aisément des températures de 5 ou 600°, l'instabilité des acides gras interdit de dépasser 300°. On saisit mieux maintenant toute la difficulté du problème.

Pour obtenir cette réaction endothermique à basse température, on devra opérer avec un catalyseur bien choisi. La première partie de ce travail va consister dans la recherche de ce catalyseur et de ses modalités d'emploi.

PREMIERE PARTIE

**ETUDE DES CATALYSEURS METALLIQUES
DE DESHYDROGENATION**

La série déjà fort longue des travaux sur la déshydrogénation des matières organiques (5) a conduit certains auteurs à conclure que l'hydrogénation et la déshydrogénation sont des réactions opposées qui tendent à s'équilibrer et sont influencées par les mêmes catalyseurs. Bien que l'on ne puisse considérer cette opinion comme entièrement démontrée, je l'admettrai pour ce travail au cours duquel je m'intéresserai surtout à la chimie organique des réactions.

Dans le cas des acides gras, il ne faut pas oublier que la réaction est endothermique. Une élévation de température favoriserait le départ des H. Mais, autre fait important, les métaux, dès 280-300°, produisent une décarboxylation notable de l'acide. Comme l'hydrogène libéré est adsorbé par le catalyseur et, en général, refixé ailleurs, on ne peut dire que la réaction se fait avec augmentation de volume et nécessite une basse pression. Néanmoins il y a lieu :

- a) d'éliminer l'H dès sa production ;
- b) de chauffer sans décomposer les acides gras ;
- c) d'extraire l'acide éthylénique aussi rapidement que possible du milieu où il se forme.

Ces conditions pourraient être réalisées en opérant sous vide, en phase vapeur. C'est pourquoi j'ai repris, en les modifiant, les essais de Suzuki et Kurita [9]. Leur mémoire d'ailleurs ne dit mot de leur appareil ni de la marche des expériences.

Comme catalyseur, il convenait d'essayer le nickel, métal avec lequel certains chimistes prétendent avoir déshydrogéné des huiles. Je l'ai déposé sur différents supports, afin de varier son état physique, donc son activité catalytique.

(5) Ils remontent à 1823 avec Dulong et Thénard. Aujourd'hui, les noms de Sabatier, Ipatieff, Adkins, etc., en sont inséparables.

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS EN PHASE VAPEUR

Appareil

Il comprend un ballon rond de 250 cm³ en verre pyrex surmonté d'une colonne T, de 30 cm de long, 3 cm de diamètre, contenant le catalyseur entre 2 tampons de coton de Verre V. (fig. 1).

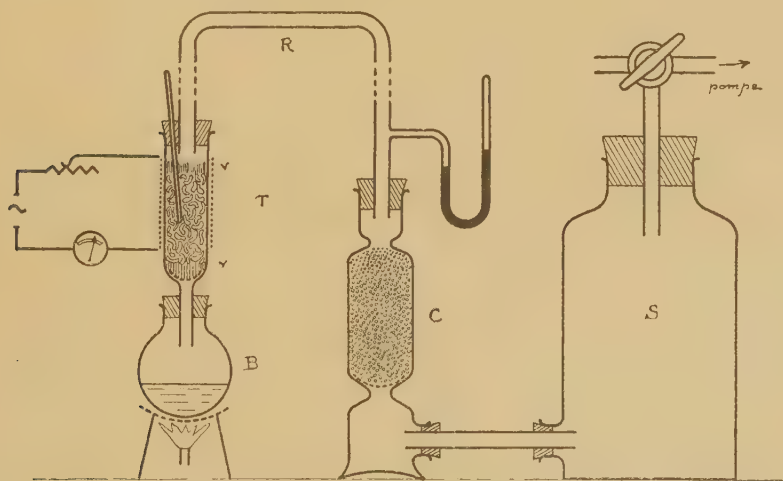


Figure 1.

Le tube T est chauffé électriquement (fil de maillechort entre feuilles d'amiante). On règle la température par manœuvre d'un rhéostat en série dans le circuit d'alimentation.

Le vide est obtenu par une pompe à palettes, donnant une pression résiduelle de 1 mm Hg, qui me servira pour toutes les opérations ultérieures. Elle est protégée par un ballon de sécurité S et une colonne desséchante C remplie de charbon actif. T et C sont raccordés par une canne de verre dont la partie verticale R, de 45 cm de haut, joue le rôle de réfrigérant à reflux pour les vapeurs acides condensées.

Préparation des catalyseurs

Au lieu d'utiliser du nickel réduit pulvérulent, il m'a paru plus commode de le déposer sur un support qui augmenterait sa division, donc sa surface de contact. J'ai préparé du nickel réduit déposé sur alumine, sur silice et sur cuivre.

A. — Ni RÉDUIT SUR SiO_2 :

Dans un tube en pyrex, on chauffe à 200° pendant 2 heures, 32 g de silicate de nickel dans un courant d'hydrogène dont le débit est contrôlé par son passage dans un barboteur. Après un abondant départ de vapeur d'eau, le silicate est réduit à l'état de nickel gris-noir déposé sur silice. On refroidit sous hydrogène.

B. — Ni SUR Al_2O_3 :

Dans une solution contenant 1 molécule de nitrate de nickel pour 2,8 molécules de nitrate d'alumine, on verse de la soude jusqu'à alcalinité persistante à la phtaléine. Il précipite un mélange des 2 hydrates $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$. On essore. Puis on délaie le mélange dans l'eau, on essore, et on recommence jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Quand la masse est devenue assez pâteuse, on la presse dans un tube en verre par une baguette formant piston

étanche. Le mélange des deux hydrates sort du tube sous forme de cylindre que l'on sèche à l'étuve. Après réduction à 200° dans un courant d'hydrogène, il reste des tortillons contenant 30 g de Ni réduit déposé sur 70 g d'alumine.

C. — Ni SUR Cu :

Même préparation à partir de :



Expériences

Dans le ballon B, j'ai porté à ébullition 20 g d'acide stéarique pur (230° sous 12 mm, 240° sous 20 mm). La vapeur monte dans T, passe entre les tortillons de catalyseur, se condense dans R et retombe dans B. L'acide stéarique repasse ainsi plusieurs fois sur le catalyseur.

J'ai fait durer les expériences 1, 2 et 3 heures, en portant le catalyseur à 220 , 230 et 240° .

Après arrêt de l'expérience et récupération de l'acide contenu dans T, l'indice d'iode du produit total n'a jamais dépassé une unité.

Conclusion

Avec ce montage, les acides éthyléniques, plus volatils que leurs isologues saturés, sont constamment en contact avec le Ni, et par suite avec l'H qu'il leur a enlevé : il s'établit donc un équilibre. L'absence de résultat pourrait être due, non pas à l'inefficacité du catalyseur, mais à l'existence d'un équilibre peu favorable à la réaction. C'est pourquoi j'ai modifié mon appareil comme suit.

Appareil à distillation continue

Le tube T, cette fois, est horizontal. Des alvéoles, pratiquées dans sa partie inférieure, maintiennent le catalyseur uniformément réparti sur une longueur de 40 cm. Diamètre de T : 2,5 cm. La température du catalyseur est donnée par le thermomètre O ; chauffage électrique comme dans le cas précédent (fig. 2).

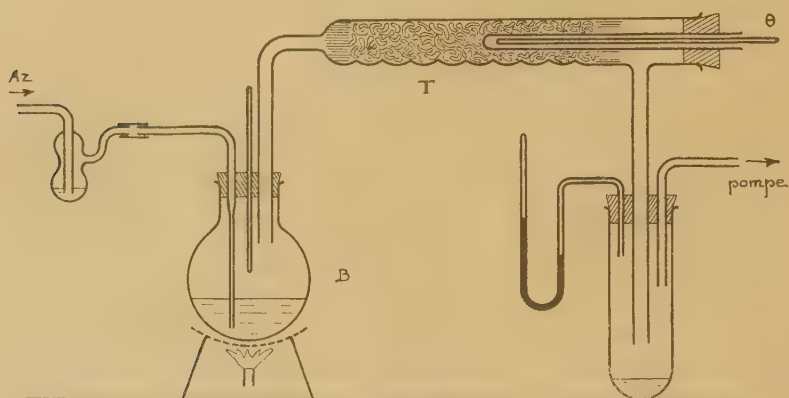


Figure 2.

Pour faciliter l'ébullition et l'entraînement de la vapeur, un léger courant d'azote ⁽⁶⁾, mesuré par un compte-bulles à huile de paraffine, arrive dans l'acide liquide par un capillaire. Dans ces conditions, le produit ne passe qu'une fois sur le catalyseur.

Expériences

J'ai opéré avec de l'acide stéarique et du stéarate d'éthyle produits purs de laboratoire, d'indice nul. Comme

(6) Ce gaz était préparé par action du NO_2Na sur NH_4Cl , purifié par lavages acide et basique, et enfin desséché.

catalyseur, en plus des précédents, j'ai utilisé le Ni réduit en poudre, chauffé entre 220 et 250°.

Pendant toute la durée des expériences (2 heures), j'ai maintenu la pression entre 10 et 20 mm de Hg.

Résultat et conclusion

En aucun cas, quelle que soit la vitesse de passage, l'indice d'iode du produit distillé ne dépasse 0,5.

Avec cet appareil, les chances de réhydrogénation sont bien peu probables, par suite du passage rapide de la vapeur sur le catalyseur (50 à 80 g par heure).

Mais la durée de contact entre la vapeur et le catalyseur devient trop courte ; la déshydrogénation, réaction endothermique, donc très lente aux températures peu élevées, est alors insignifiante.

Par conséquent, en phase vapeur, quelle que soit la durée de contact acide-catalyseur, le rendement de la déshydrogénation est toujours mauvais : si ce contact est court, pas de déshydrogénation ; s'il est long, il s'établit probablement un équilibre peu favorable à la déshydrogénation. C'est pourquoi j'ai poursuivi mes essais non plus en phase vapeur, mais en phase liquide, afin d'assurer avec commodité un long contact entre l'acide gras et le catalyseur.

CHAPITRE SECOND

ESSAIS EN PHASE LIQUIDE

Le but de ce chapitre est de comparer entre eux les divers catalyseurs métalliques pris, en général, sous leurs formes les plus actives qui se prêtent le mieux à la déshydrogénation.

J'indiquerai comment j'en ai préparé une douzaine.

A. — PREPARATION DES CATALYSEURS

1. — *Cuivre précipité* [13] :

On déplace le cuivre d'une solution de SO^+Cu par l'hydrosulfite :



Dans un flacon bouché, on dissout 12,5 g de SO^+Cu dans 25 cm³ NH^3 10 N, sous atmosphère d'azote. On ajoute 8 g d'hydrosulfite en agitant. Le cuivre précipite sous forme de poudre brun-rouge. On lave à l'eau plusieurs fois, puis à l'alcool.

2. — *Cuivre déplacé par le zinc* [14] :

Dans une capsule de porcelaine contenant une solution saturée de SO^+Cu , on fait tomber peu à peu de la poudre de zinc, à travers un fin tamis, en agitant sans cesse, jusqu'à quasi-décoloration. Le cuivre précipite et forme un

dépôt lourd, très fin rouge sombre. On lave abondamment à l'eau pour éliminer SO_4Zn et SO_4Cu . Un lavage chlorhydrique détruit, s'il y a lieu, les traces de Zn en excès. On termine par des lavages avec $\text{CH}_3\text{COOAm} + \text{CH}_3\text{COOH}$ et rinçages à l'eau.

Le cuivre ainsi obtenu est très facilement oxydable. Il faut, comme le précédent, le conserver sous eau. Si on essaie de le sécher à l'air, l'oxydation porte à l'ébullition l'eau d'imprégnation.

3. — *Noir de platine :*

Dans un tube à essai, on met 1 g de chlorure de platine, et l'on fait arriver un courant d'hydrogène sur le sel à froid. La réduction est exothermique, la masse devient incandescente, puis noircit. C'est du platine gorgé d'hydrogène, facilement oxydable à l'air. On l'utilise aussitôt.

4. — *Palladium :*

On réduit le chlorure par le formol en milieu alcalin ; le Pd précipite en poudre fine gris-noir. On lave à l'eau puis à l'alcool sous lequel on le conserve.

5. — *Nickel réduit :*

Dans un tube en verre pyrex chauffé à 200° , on fait passer un courant d' H_2 sur du NiO en poudre jusqu'à complète réduction. On refroidit le Ni dans un courant d'hydrogène et on le protège aussitôt par une couche d'acide gras.

6. — *Nickel par le formiate :*

Dans un tube à essai, on chauffe 2 g de formiate de Ni avec 6 g de stéarate d'éthyle. Dès 100° , le formiate est détruit, CO et H_2O se dégagent. Il reste un dépôt noir de Ni.

7. — *Nickel de Raney* :

Je reviendrai en détail sur sa préparation. Pour mes premiers essais, je l'ai préparé selon les procédés classiques [15], [16].

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 8. — <i>Cuivre électrolytique pur</i> | } Produits chimiquement
purs de commerce
(Prolabo) |
| 9. — <i>Poudre de Fe</i> | |
| 10. — <i>Nickel en poudre</i> | |
| 11. — <i>CuO</i> | |
| 12. — <i>NiO</i> | |

UTILISATION :

Beaucoup de ces catalyseurs doivent être conservés sous l'eau, à cause de leur pyrophorisme. Il importe d'éliminer le plus complètement possible l'eau adsorbée ; elle entraînerait des hydrolyses gênantes. A cet effet, on lave le catalyseur à l'alcool absolu en le maintenant toujours sous une couche de liquide. Pour cela, on agite le métal (10 g) dans 30 cm³ d'alcool, puis on le laisse déposer. On décante alors rapidement l'alcool, et on le remplace par une même quantité d'alcool absolu. En recommençant 4 ou 5 fois cette opération, on élimine la majeure partie de l'eau absorbée. Des lavages identiques à l'éther entraînent enfin l'alcool retenu.

Au moment de l'emploi, on verse rapidement le catalyseur avec une spatule dans un poids connu d'acide gras, fondu dans une capsule au bain-marie. Par agitation, l'éther s'évapore. On maintient le mélange au bain-marie bouillant, jusqu'à complète cessation des bulles d'éther. Par refroidissement, l'acide gras se prend en masse, et forme une couche continue qui protège ainsi le catalyseur de toute oxydation.

B. — EXPERIENCES

1. APPAREIL :

Comme les acides gras non saturés s'oxydent à haute

température, il faut opérer en l'absence d'oxygène, dans une atmosphère inerte : j'ai choisi l'azote, préparé pur par action de NO^2Na sur NH^4Cl , ou livré presque pur par les usines d'air liquide (7).

Dans un tube de cuivre chauffé électriquement, plonge un tube à essai de 3 cm. de diamètre, de 20 cm de long. Il est fermé par un bouchon de liège percé de 3 trous par lesquels passent :

— un thermomètre 0-360° enfoncé jusqu'au fond du tube ;

— un tube d'arrivée d'azote, qui peut plonger ou non dans l'acide gras fondu ;

— un tube de dégagement des gaz.

L'azote vient soit d'une bouteille, soit d'un gazomètre. Entre ces récipients et le tube à réaction, un barboteur à SO^4H^2 permet de sécher le gaz et de contrôler son débit.

Le passage du courant gazeux, avec ou sans barbotage, a pour but d'entraîner l' H^2 libéré par la réaction. Précaution illusoire, nous le verrons plus loin.

2. PRODUIT :

J'ai utilisé du stéarate d'éthyle, que j'ai préparé par action de l'acide pur du laboratoire sur de l'alcool éthylique en présence de SO^4H^2 . Après 4 heures d'ébullition au bain-marie, l'ester cristallise. On essore, on le dissout dans de l'alcool à chaud, on laisse cristalliser et on essore à nouveau. Au bout de 3 cristallisations on a un produit pur :

Poids moléculaire	312
Indice d'iode	0
Pt. de fusion	33°

(7) Ce travail a été commencé sous l'occupation allemande. Jusqu'en 1945, il m'a été impossible de me procurer une bouteille d'azote, les bombardements ayant détruit presque toutes les usines d'air liquide de France.

3. MODE OPÉRATOIRE :

Dans le tube à essai on fond le mélange contenant 10 g de stéarate et 2 g de catalyseur, préparé comme on l'a indiqué plus haut. On adapte le bouchon et l'on purge l'atmosphère par passage de 3 à 4 litres d'azote en 2 minutes. On chauffe le tube jusqu'à ce que le thermomètre plongeant dans le stéarate indique la température désirée. On règle alors le débit d'azote (2 litres à l'heure, 1 bulle pour deux secondes).

4. PASSAGE DE L'AZOTE :

Pour les premiers essais, j'ai préparé de l'azote chimiquement pur par le NO^2Na . Le tube d'arrivée d'azote affleurait le niveau du stéarate, et le gaz barbotait légèrement, sans toutefois émulsionner le catalyseur déposé au fond du tube. Puis j'ai utilisé une première bouteille d'azote industriel à 99 % contenant 1 % d'oxygène. Dès lors après réaction, en plus du stéarate le tube contenait un gramme ou deux de goudrons dont j'ai cherché la provenance. C'était un produit noir, très difficilement soluble dans l'alcool chaud, plus soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, l'indice d'iode variant entre 3 et 25 selon les conditions de l'expérience. Ce produit résultait bien de la présence d' O^2 dans l'azote, car il ne se formait pas quand j'utilisais de l'azote pur, ou même de l'azote industriel à 99,8 % de pureté.

Dans la suite, pour éviter que les acides éthyliques s'oxydent ainsi et se polymérisent, dans les essais définitifs et dans tous ceux qui font l'objet de la deuxième partie de ce travail, j'ai supprimé le passage de l'azote. Après une purge complète du vase à réaction, je ferme l'arrivée d'azote. Pendant toute la durée de l'opération et surtout pendant la phase de refroidissement, le tube à dégagement est relié à un gazomètre d'azote, afin d'empêcher toute rentrée d'air, tout contact entre l'oxygène et les acides gras chauds. Dans ces conditions je n'ai plus été gêné par la présence de goudrons.

5. CHOIX DE LA TEMPÉRATURE ET CONDUITE DES EXPÉRIENCES :

Avec tous ces catalyseurs, aucune réaction ne se produit au-dessous de 200°. Par contre, à partir de 250 et surtout 280°, même en l'absence de métaux, on recueille dans les gaz dégagés une importante quantité de CO², comme le montrent les chiffres du tableau I (p. 37).

Pour réduire au maximum la décarboxylation, j'ai chauffé entre 220 et 240°, en maintenant autant que possible la température voisine de 230°.

Afin d'avoir des résultats comparables, j'ai opéré avec les divers catalyseurs dans des conditions identiques :

Durée : 20 heures.

Débit d'azote : 10 litres en 20 heures.

Température : 230° à 5° près.

6. TRAITEMENT DES PRODUITS :

Après refroidissement, le produit est repris par l'alcool éthylique à 95° chaud, où il se dissout assez facilement. On filtre à chaud pour séparer le catalyseur. On distille l'alcool au bain-marie, on en chasse les dernières traces par distillation sous vide.

Le résidu est fondu dans une petite capsule ; on en prélève une partie pour déterminer son indice d'iode (8).

C. — RÉSULTATS

Le tableau II donne l'indice d'iode du produit brut après élimination du catalyseur (cf. p. 38).

(8) Pour déterminer les indices d'iode, j'ai utilisé la méthode classique avec la liqueur de WIJS, solution décimale de chlorure d'iode dans l'acide acétique.

TABLEAU I (§ 5)

1. — CUIVRE ÉLECTROLYTIQUE.

Catalyseur : 1,786 g
Stéarate d'éthyle pur : 9,178 g
28 heures à 240°.
Indice brut : 4.
Perte en poids de stéarate : 5,770 g

2. — CUIVRE PAR $\text{SO}^4\text{Cu} + \text{Zn}$.

Catalyseur : 2 g
Stéarate d'éthyle : 6 g
30 heures à 280°.
Indice brut : 0,2.
Perte : 1 g
Volume gazeux dégagé : 400 cm³.
Analyse de gaz : 16 % CO^2 , 19 % CO, 65 % éthyléniques.

3. — PLATINE.

Catalyseur : 0,1 g
Acide stéarique : 7 g
30 heures à 300°.
Indice de la fraction non acide (0,6 g) $i = 38$.
Indice de la fraction acide (6 g) $i = 2,6$.
Volume gazeux dégagé : 100 cm³.
Analyse des gaz : 10 % CO^2 , 90 % CO.

4. — NI RÉDUIT A 250° DÉPOSÉ SUR KIESELGUHR.

Catalyseur : 2,7 g de mélange contenant : 15 g Ni pour
20 g Kieselguhr.
Stéarate d'éthyle pur : 10 g
3 heures 30 à 280°.
Indice brut : 9.
Perte en poids : 6 g
Analyse des gaz : 3 % CO^2 , 47 % éthyléniques, 50 % CO.

5. — PALLADIUM.

Catalyseur : 0,1 g
Acide stéarique : 4 g
Décomposition faible jusqu'à 300°.
10 heures à 330°.
Volume dégagé : 300 cm³.
Indice brut : 18.
Indice vrai : 4,4 (des produits acides seuls).
Analyse des gaz : 9,5 % CO^2 , 4,5 % éthyléniques, 86 % CO.

TABLEAU II

Résultats

(avec 1,5 g de catalyseur pour 10 g de stéarate d'éthyle, chauffés pendant 20 heures à 230°, faible courant d'azote pur, sans barbotage).

CATALYSEUR	INDICE D'IODE
Cu par hydrosulfite	0
Cu par $\text{SO}_4\text{Cu} + \text{Zn}$	0
Le même, 30 heures à 270°	0,2
Noir de Platine	0,5
Le même, 24 heures à 280°	2
Palladium	0,3
Le même prolongé 6 h. à 280°	3,7
Ni réduit	3,0
Ni par son formiate	0,6
Ni de Raney	10
Le même au bout de 30 heures	12,8
Cuivre électrolytique	4
Fer	1,8
Nickel en poudre	1,5
CuO	1,8
NiO	2,7

Conclusions

Si nous mettons à part le Ni de Raney, les métaux, même les plus actifs d'ordinaire, s'avèrent sans efficacité pour déshydrogéner dans ces conditions. Le cuivre semble l'emporter sur le nickel et le fer. Par contre, avec le Ni de Raney on obtient des indices d'iode susceptibles de croître encore avec la durée de chauffage. C'est donc ce catalyseur que je retiendrai. Dans la seconde partie de ce travail j'étudierai en détail les réactions auxquelles il donne lieu.

DEUXIEME PARTIE

**ETUDE DES PRODUITS DE LA REACTION
ET DE SON MECANISME**

De tous les métaux étudiés dans la partie précédente, le nickel de Raney, comme on vient de le voir, est le seul à donner un indice d'iode élevé. Il est donc naturel de s'adresser à ce catalyseur pour déshydrogéner les acides gras. Toutefois — les travaux antérieurs le suggèrent et les expériences décrites le confirment — il faut s'attendre de sa part à une réaction beaucoup plus complexe que celle d'une simple déshydrogénation.

Je me suis donc proposé, dans cette deuxième partie, d'analyser les produits de la réaction. J'ai conduit cette étude sur l'acide stéarique et recherché les meilleures conditions expérimentales de déshydrogénation.

Ce même mode opératoire, appliqué ensuite aux acides laurique et palmitique, permettra de comparer l'action du nickel de Raney sur des chaînes de diverses longueurs.

CHAPITRE PREMIER

ETUDES PRELIMINAIRES

LE NICKEL DE RANEY.

Préparé pour la première fois en Amérique par Murray Raney, en 1927, introduit en France en 1935 seulement par Delépine et Horeau, ce catalyseur connaît depuis lors un très grand succès : il le doit surtout à son activité pour hydrogéner les doubles liaisons, le plus souvent à la pression et à la température ordinaires [17].

Par contre, on connaît encore mal son action déshydrogénante. Nos seules connaissances se bornent aux faits suivants : Palfray et Sabetay [21], en 1939, distillent des alcools secondaires sur du nickel, ordinaire ou de Raney, et obtiennent des cétones. R. Paul [20], en 1941, montre que le Ni de Raney catalyse cette oxydation des alcools à une température bien inférieure à celle exigée par le Ni réduit : à 100-150°, le rendement en cétones atteint déjà 10 % ; à 176°, les octanols 2 et 3 donnent 95 % des octanones correspondantes. De plus, toujours d'après les travaux de R. Paul, il transforme les alcools en aldéhydes qu'il décompose à leur tour en carbure et CO.

Ces deux faits résument l'essentiel de nos connaissances sur l'activité de ce métal comme catalyseur d'oxydation. Puisque le Ni de Raney est susceptible d'enlever des H au radical fonctionnel des alcools pour les transformer en aldéhydes et cétones, il est donc tout indiqué à priori de l'utiliser pour favoriser le départ d'atomes d'H en un point d'une chaîne hydrocarbonée d'acides gras. Mais il

faudra s'attendre à des réactions secondaires, comme le laissent supposer les travaux énumérés ci-dessous.

a) *Réduction du groupe —COOH.*

Tous les catalyseurs d'hydrogénation, au voisinage de 300° et sous pression, réduisent le groupe COOH en CH²OH ⁽⁸⁾.

Schmidt [25] montra que cette réduction est possible à la pression atmosphérique, en faisant passer les vapeurs d'esters sur du chromite de cuivre à 300°. La réaction s'écrit :



Le rendement atteint ainsi 90 % en alcools.

Puisque le Ni de Raney est un agent très actif d'hydrogénation, contenant lui-même 140 cm³ d'H² par gramme, on peut donc craindre qu'une partie de l'acide gras ne se transforme en alcool.

b) *Décomposition de l'alcool.*

Au cas où il se produirait, cet alcool primaire subira, sous l'influence du catalyseur, la dégradation souvent constatée [29] [34] en aldéhyde, puis en carbure et CO, suivant un mécanisme proposé par Hsu [27] après Gault et Palfray [26] :



c) *Décomposition des sels métalliques.*

Si bien lavé soit-il, le Ni de Raney contient toujours 1 à 3 % d'alumine, et un peu de soude retenue par adsorp-

(8) Ainsi, Normann [22], opère à 310-315° sous 250 kg avec du Cu réduit de son carbonate à 190° ; ou encore, avec du Ni à 250°, mais sous 500 kg. Il transforma ainsi 62 % des acides en C¹² et C¹⁸ en alcools correspondants.

Adkins et Folkers [23], à partir des esters, à 250° sous 220 atm. obtiennent les alcools en C¹² et C¹⁴ en 2 h. avec 98-99 % de rendement.

Schrauth [24], obtient, à partir des esters méthyliques, les alcools en C¹² et C¹⁸ en opérant sous 280 kg environ.

tion. Ces bases réagiront facilement à chaud pour donner des sels. Le Ni de son côté, à cause de sa grande division et de sa forte réactivité, attaque les acides gras bien au-dessous de 100°. On aura donc des sels de Ni, Na, Al, qui, on le sait depuis longtemps, sont instables à haute température comme d'ailleurs les acides gras. Même en opérant à 230-250° on risque de constater une décarboxylation (9) non négligeable, avec production de carbures et cétones.

Ces considérations théoriques, confirmées par mes essais, m'ont conduit à préparer le catalyseur d'une façon spéciale.

Préparation du catalyseur

PRINCIPE.

On attaque par la soude concentrée un alliage de Ni et Al. La soude dissout l'aluminium ; après élimination de la lessive de soude et de l'alumine, il reste un Ni pyrophorique, très divisé, donc très actif.

Il existe plusieurs variantes du mode opératoire décrit par Raney, qui modifient quelque peu les propriétés du catalyseur. On peut, par exemple, utiliser un alliage Ni-Al plus ou moins riche en Ni, l'attaquer avec une soude concentrée ou non, prolonger cette attaque plus ou moins longtemps, et à diverses températures. Selon la destination du catalyseur, on peut aussi le laver avec un soin variable, à l'eau et à l'alcool, etc...

Pour obtenir un nickel d'une activité maximum, et contenant le minimum de soude et d'alumine, j'ai adopté, après de nombreux essais, le processus suivant :

MODE OPÉRATOIRE.

J'ai utilisé un alliage à 50 % de Ni, qui m'a donné un catalyseur plus actif que celui à 80 %.

(9) Cette propriété de décarboxyler les acides gras, dont jouit le Ni de Raney, est même utilisée couramment pour préparer les carbures supérieurs à l'état pur à partir des acides homologues supérieurs [28].

Pour l'attaquer, j'ai remplacé la soude commerciale 10 N, trop concentrée, par une lessive 5 N qui donne un meilleur résultat. Le mode opératoire est le suivant. Dans un ballon d'un litre en verre Pyrex, on verse 200 g de soude à 40 % et 200 g d'eau distillée. Puis on ajoute peu à peu 20 g d'alliage finement pulvérisé et passé au tamis N° 80. Après chaque addition, on agite fortement, tout en maintenant le ballon dans une terrine pleine de glace pilée. L'attaque, dans ces conditions, se produit lentement, sans entraînement de soude par les bulles d'hydrogène ; de plus, la basse température à laquelle le catalyseur prend naissance lui assure une plus grande activité.

Quand la soude ne réagit plus à froid, on porte le ballon au bain-marie ; l'attaque reprend. Au bout de trois heures environ, elle cesse à nouveau ; le Ni n'est plus porté à la surface par les bulles d'hydrogène, il repose au fond du ballon. On peut donc facilement décanter la soude, mais il est préférable de l'aspirer avec une trompe-à-eau.

Il importe d'éliminer au maximum l'alumine adsorbée par la grande surface du Ni. Pour cela, après élimination de la première lessive, on ajoute 400 cm³ de soude 5 N et l'on porte à l'ébullition pendant 3 heures. Après repos, on décante comme précédemment, et l'on recommence une troisième fois avec 200 g de soude 10 N, chauffée à 110-120° pendant 3 heures, jusqu'à complète cessation des bulles. Il ne faut pas prolonger trop longtemps cette ébullition, sinon, je l'ai constaté, le Ni perd son activité. Or, l'obligation d'opérer à basse température, imposée par l'instabilité des acides gras, exige que le catalyseur soit fortement actif.

Dans les conditions habituelles d'emploi du Raney, où la présence d'un peu d'alcali n'est pas gênante, on se contente d'éliminer la soude par plusieurs lavages à l'eau distillée, jusqu'à neutralité des dernières eaux au tournesol. Mais si l'on conserve ce nickel sous quelques dizaines de cm³ d'eau distillée, on constate, au bout de quelques

heures, que cette eau est devenue alcaline : pendant plusieurs jours le Ni cède la soude adsorbée. Pour accélérer cette élimination et la rendre plus complète, j'ai opéré de la façon suivante :

On fait passer le nickel du ballon sur un entonnoir de Büchner monté sur uneessoreuse, reliée elle-même à une trompe à eau. On remplit une tourie de 3 l d'eau distillée bouillie (exempte d'oxygène dissous), légèrement acidulée par 5 cm³ d'HCl. On la place au-dessus du Büchner de manière que le robinet de la tourie soit au niveau de l'entonnoir. On règle son débit de façon qu'une épaisseur de 2 à 3 cm d'eau acidulée surmonte en permanence la couche de métal. L'eau et la soude entraînée s'éliminent ainsi de façon continue.

On lave ensuite jusqu'à neutralité au bromothymol, puis à l'alcool à 96°, sous lequel se conserve le catalyseur.

Celui-ci, on s'en doute, retient toujours une certaine quantité d'eau et d'alcool. J'ai vérifié que leur présence ne modifie pas la réaction. Pour cela, j'ai chauffé le Ni au bain-marie sous vide, jusqu'à évaporation totale de l'alcool ; j'ai laissé alors pénétrer quelques cm³ d'alcool absolu, évaporé, et recommencé 5 ou 6 fois cette opération avec de l'alcool puis de l'éther. J'obtiens alors un métal sec qui donne les mêmes résultats que l'autre.

EMPLOI.

Avant d'utiliser le Ni de Raney, j'en ai éliminé, par des lavages à l'éther, la plus grande partie de l'alcool adsorbé, comme je l'ai décrit p. 33 pour les autres catalyseurs pyrophoriques. Pour mettre le catalyseur sous acide gras, j'ai procédé également de la manière indiquée plus haut (p. 33).

Au lieu de laisser le métal se déposer au fond de la capsule, on peut aussi, au cours du refroidissement, agiter le mélange ; l'acide gras et le Ni se prennent alors, non plus en deux couches, mais en une masse homogène. Con-

naissant le poids initial de l'acide, une simple pesée permet de déduire la teneur du mélange en catalyseur.

APPAREIL.

Dans mes premiers essais en phase liquide, j'ai utilisé l'appareil décrit au chapitre précédent (page 34). Pour avoir des résultats comparables, j'ai toujours opéré sur 2 g de catalyseur et 8 g d'acide stéarique pur. J'ai fondu ce mélange dans le tube à essais, dont j'ai purgé l'atmosphère par passage de 5 à 6 l d'azote. Après fermeture du tube d'arrivée d'azote, j'ai branché le tube de sortie sur un gazomètre à eau de 5 l afin de recueillir les gaz dégagés par la réaction, avec l'azote du remplissage initial.

Dans ces essais préliminaires, j'ai recherché les conditions expérimentales : température, durée de chauffage, modalités diverses, qui donnent les meilleurs rendements en produits déshydrogénés : voici les résultats.

I. — Influence de la température et du temps

a) Recherche de la température minimum utilisable.

Puisque la chaleur décompose les acides gras et leurs sels, il importe, en premier lieu, de déterminer la température la plus basse à laquelle le Ni de Raney commence à déshydrogéner. C'est pourquoi j'ai chauffé de l'acide stéarique, puis du stéarate d'éthyle, dans les conditions décrites ci-dessus, pendant 60 heures à 100°, 145° et 200°. Après refroidissement, j'ai dissous le produit brut dans 100 cm³ de CCl₄, filtré pour éliminer le Ni, et distillé le solvant pour déterminer l'indice d'iode du produit résiduel. Pour les trois températures indiquées, cet indice est nul. Il atteint la valeur de quelques unités à partir de 210° ; en 20 h. à 200°, il s'établit entre 7 et 8.

La température minimum est donc pratiquement déterminée : on ne peut opérer au-dessous de 210-220°.

b) *Variation de l'indice d'iode avec la température et le temps.*

Dans un appareil que je décrirai plus loin (p. 57) j'ai chauffé pendant 250 heures 50 g d'acide stéarique et 8 g de Ni à diverses températures constantes, en prélevant de temps en temps une petite quantité de matière pour en déterminer l'indice d'iode.

Le tableau suivant donne les résultats que récapitulent les courbes ci-dessous. (Les valeurs indiquées sont des moyennes.)

TABLEAU III

A 220°		A 230°		A 240°	
HEURES	INDICES	HEURES	INDICES	HEURES	INDICES
10	4,5	10	7	10	9
20	8,3	20	9,5	20	11,5
35	11	35	12,4	30	13
50	12,4	50	14,5	60	17,5
100	16	105	19	95	21
145	18	155	21	140	23
250	19	250	22	250	24

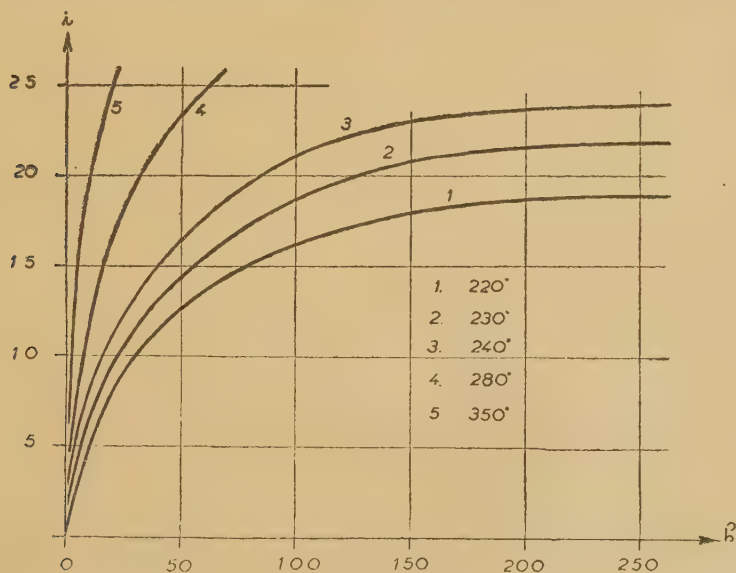


Figure 3.

Variation de l'indice d'iode avec la température
et la durée de la réaction.

Pour des températures inférieures à 250° , on le voit, l'indice d'iode du produit brut augmente d'abord assez rapidement, puis tend vers une valeur limite fonction de la température.

Au-dessus de 250° , l'indice croît de plus en plus vite à mesure que la température s'élève. Il suffit, pour en juger, de comparer les chiffres ci-dessous :

à 220° , en 12 heures, $i = 6$

à 280° , en 2 heures, $i = 6$

à 320° , en $1/2$ heure, $i = 6$

à 360° , en $1/2$ heure, $i = 20$

à 360° , en 1 heure, $i = 45$

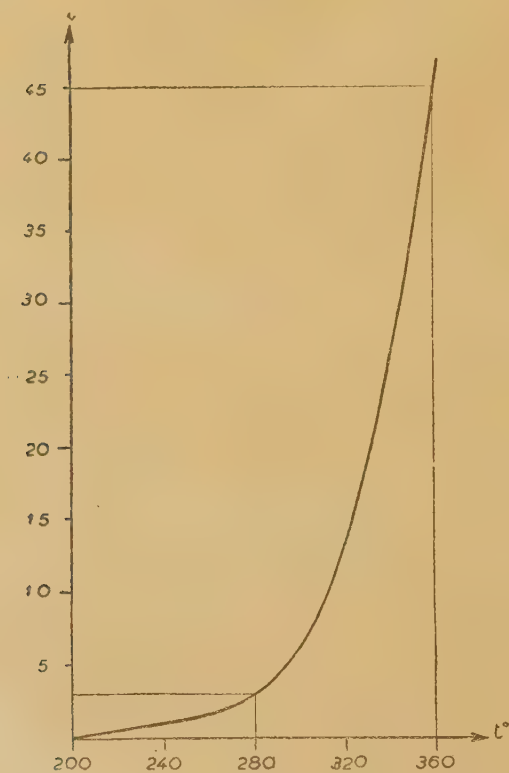


Figure 4.

Variation de l'indice d'iode en fonction de la température, pour une heure de réaction.

Même constatation sur la courbe ci-contre donnant la valeur de l'indice d'iode en fonction de la température, au bout d'une heure de réaction.

Au delà de 250°-280°, i croît donc très vite. A partir de cette température également, nous le verrons plus loin, la quantité de gaz dégagés par la décomposition des produits de la réaction devient de plus en plus considérable. Ce fait impose par suite une température limite maximum de 250° pour les essais.

II. — Influence de l'agitation du catalyseur

Dans une première série d'essais, j'ai fait passer dans le tube à réaction un courant continu d'azote, avec ou sans barbotage du gaz dans l'acide gras liquide. Si le tube d'arrivée d'azote ne pénètre pas profondément dans le mélange acide-catalyseur, le brassage n'est pas suffisant pour soulever le nickel, qui reste alors déposé au fond du tube.

Dans le cas contraire, les bulles d'azote maintiennent le catalyseur en suspension dans la masse. Or, dans ces conditions, l'indice d'iode baisse nettement, de plus de la moitié de sa valeur.

J'ai voulu savoir si cette diminution d'indice était bien due à l'agitation du catalyseur. Pour le vérifier, j'ai monté un appareil permettant d'imprimer au tube à réaction et à son chauffe-tube électrique le même mouvement que donnerait l'agitation à la main ⁽¹⁰⁾.

EXPÉRIENCES

N° 1. — 4 g de Ni de Raney
10 g d'acide stéarique
chauffés à 220-230° pendant 20 heures avec agitation.
Volume gazeux dégagé : 20 cm³.
Indice d'iode du produit brut : $i = 0,1$.

(10) Montage à l'aide d'un excentrique entraîné par un moteur électrique.

N° 2. — 10 g de Ni de Raney
12 g de Stéarate d'éthyle
chauffés à 240-245° pendant 10 heures avec agitation.
Volume gazeux dégagé : 40 cm³.
Indice d'iode du produit brut : $i = 0,2$.

La conclusion paraît évidente : le brassage du catalyseur dans la masse semble arrêter la déshydrogénation. Pour la confirmer, j'ai procédé aux deux essais suivants :

a) J'ai prolongé le chauffage des essais précédents, mais en supprimant cette fois l'agitation. Au bout de 20 heures à 220°, l'indice du premier atteint 6, et en 10 heures à 240°, celui du second atteint 7.

Le catalyseur avait donc conservé toute son activité.

b) J'ai repris l'appareil initial, avec fort barbotage d'azote, mais en évitant l'agitation du catalyseur. Pour cela, je l'ai recouvert d'une très fine toile de cuivre maintenue par un anneau du même métal. La finesse des mailles ne permettait pas au Ni d'être emporté par les mouvements du liquide, sans toutefois interdire le contact acide-catalyseur.

Expérience : 1,6 g de Ni de Raney et
10 g de stéarate d'éthyle.

Au bout de 17 heures à 220°, $i = 4$.

Au bout de 36 heures à 230°, $i = 12$.

Le brassage de la masse par un courant gazeux ne fait donc baisser l'indice que si le catalyseur est répandu dans toute la masse en réaction.

CONCLUSION.

Quand l'agitation répand le Ni de Raney dans toute la phase liquide, l'indice d'iode est nul. Cela veut-il dire que le catalyseur est devenu inactif ? Non, puisqu'il peut encore déshydrogéner au repos. Bien que nous n'ayions encore aucun renseignement certain sur la façon dont le Ni de Raney déshydrogène, pour rendre compte de ces faits, j'émettrai l'hypothèse suivante :

L'H libéré par la déshydrogénation d'une molécule peut

rester à son contact et réagir sur elle (nous verrons comment plus loin), ou se fixer sur le Ni que la molécule non saturée vient de quitter pour diffuser dans le liquide environnant. Si on agite le mélange, le Ni chargé d'H a de fortes chances de rencontrer, au cours de ses déplacements dans le liquide, une molécule déjà déshydrogénée à laquelle il cèdera son H. Dans ce cas, il s'établira un équilibre peu favorable à la déshydrogénation. Si au contraire le catalyseur reste immobile au fond du tube, l'équilibre ne s'établira plus, le liquide supérieur ne venant plus au contact du catalyseur pourra contenir une quantité de composé non saturé bien supérieure à celle donnée par l'équilibre, et dépendant, par suite, de la diffusion.

L'obtention de produits déshydrogénés ne semble possible que dans une étroite zone au contact immédiat de la surface du Nickel. Ceci m'a conduit à utiliser un dispositif spécial, indispensable pour obtenir des quantités appréciables de produits déshydrogénés. Je le décrirai et l'utiliserai au chapitre suivant.

Ces expériences permettent de s'étonner, et à juste titre, que Levey ait pu déshydrogéner des huiles dans des appareils industriels d'hydrogénation où toute la masse d'huile et de catalyseur est vigoureusement agitée. Peut-être la forme des appareils, la nature et la masse du catalyseur ont-elles joué un rôle important qui a échappé à Levey ?

Il serait désirable que ces essais industriels soient repris avec les mêmes appareils, car mes expériences, après celles d'autres chimistes [9] [10], ne permettent pas d'accepter les conclusions de Levey, ni, par suite, celles de Normann.

III. — Action d'un accepteur

Quoique la déshydrogénation en présence d'un accepteur sorte de ce sujet, j'ai profité des montages réalisés pour voir si, effectivement, la présence d'un gaz non saturé modifie les rendements en acide éthylénique.

J'ai donc remplacé le courant d'azote, avec ou sans bar-

botage, par de l'éthylène pur, préparé par réduction de l'alcool éthylique sur de la ponce à 300°, puis lavé et séché. La pureté du gaz ainsi obtenu, déterminée par dosage au brome, est de 100 %.

EXPÉRIENCES.

N° 1. — *Courant d'Azote sans barbotage.*

2 g de Ni de Raney.

8 g de stéarate d'éthyle.

Débit d'azote : 1 l. par heure.

Température : 230°.

Durée : 18 heures.

Indice d'iode : 12.

N° 2. — *Mêmes conditions avec de l'éthylène.*

Indice d'iode : $i = 6,3$.

N° 3. — *Mêmes conditions, mais avec faible barbotage, sans soulever le catalyseur.*

Température : 240°.

Durée : 12 heures.

Indice d'iode : $i = 2,1$.

N° 4. — *Courant d'éthylène et forte agitation.*

4 g de Ni,

16 g de stéarate d'éthyle.

Température : 230°.

Durée : 22 heures avec agitation continue.

Indice d'iode : $i = 0,18$.

N° 5. — *Les produits de l'essai précédent, chauffés sans agitation du catalyseur, avec barbotage d'éthylène.*

Température : 230°.

Durée : 24 heures.

Indice d'iode : $i = 1,4$.

N° 6. — *Les produits de l'essai N° 5 chauffés sous azote sans agitation du catalyseur.*

Température : 230°.

Durée : 24 heures.

Indice d'iode : 6,4.

Ainsi donc, loin de favoriser la déshydrogénation, la présence d'un accepteur gazeux la freine, puisque l'in-

dice baisse de 12 à 6 lorsque l'on remplace l'azote par l'éthylène (essais N° 1 et N° 2). Dans le cas d'une forte agitation, l'accepteur gazeux n'exerce aucune action favorable (essais n° 3 et n° 4).

Ces faits pourraient s'expliquer par une hypothèse de R. Paul [18] : « Les carbures non saturés se fixeraient sur les centres actifs du catalyseur et paralyseraient son action ».

Conclusion

Ces premiers essais donnent déjà de précieuses indications :

a) Il faut opérer entre 220 et 250° environ : au-dessous de 210°, aucune réaction ; au-dessus de 280°, la décomposition des produits devient trop importante.

b) L'indice d'iode croît avec la durée de chauffage. Il faut donc prolonger l'opération au moins 150 heures. Au delà le gain en indice devient négligeable.

c) La position du catalyseur par rapport au liquide joue un rôle important, car la déshydrogénation n'est possible qu'en évitant l'établissement d'un équilibre qui paraît très peu favorable à cette réaction. Le catalyseur devra se trouver au contact du liquide à déshydrogéner sans y pénétrer, et pour que la réaction soit importante, il faudra que cette surface de contact soit aussi vaste que possible.

Aussi ai-je abandonné le montage précédent. C'est avec l'appareil que je vais décrire que dorénavant se poursuivront mes recherches.

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE DETAILLEE DE LA REACTION

APPAREIL.

Il est constitué essentiellement par une fiole conique d'un litre, en verre Pyrex, à fond plat, fermée par un bouchon rodé. Ce bouchon comprend :

- un tube *a*, descendant à 2 cm du fond ;
- un tube *b*, au centre, descendant à 3 mm du fond ;
- un moufle *c*, aussi long que *b*, dans lequel on peut introduire un thermomètre. Une goutte de mercure assure un bon contact calorifique entre le réservoir thermométrique et le fond du tube *c* ;

- enfin, un tube à dégagement *d*, que l'on relie à un gazomètre de 10 litres par un raccord à boules *r*. On règle l'écoulement de l'eau du gazomètre de façon que les gaz dégagés soient en permanence sensiblement à la pression atmosphérique.

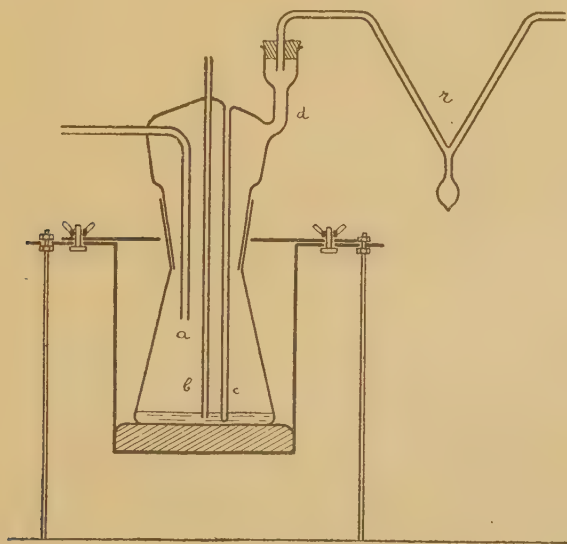


Figure 5. — Appareil.

Le tube *a* sert à purger l'atmosphère du flacon par un courant d'azote. On le ferme ensuite par un bouchon de caoutchouc.

Dans le tube central *b* peut coulisser une canne de verre dont l'extrémité inférieure plonge dans l'acide gras. Pendant l'opération, son extrémité à l'air libre est également fermée par un bouchon de caoutchouc. L'étanchéité entre cette canne et l'extrémité de *b* est assurée par un raccord en caoutchouc souple. Ce dispositif permet de prélever quelques gouttes d'acide gras en cours d'expérience sans qu'il soit besoin d'arrêter la marche des appareils. (C'est avec ce montage que j'ai déterminé la variation de l'indice d'iode en fonction de la température et de la durée).

La fiole conique est enfermée dans une cuve en acier et repose sur une couche de mercure de 1 cm d'épaisseur environ. Sur les bords de la cuve, rectifiée au tour, s'applique un couvercle plan en tôle d'acier. Trois écrous « papillons » assurent un serrage étanche et un démontage facile. Le col de la fiole conique passe par un trou du couvercle de diamètre très légèrement supérieur à celui du col. Deux tours de cordon d'amiante, sur et sous le couvercle, arrêtent toute fuite de vapeur de mercure. Enfin, trois pieds en tige d'acier de 10, fixés à la cuve, maintiennent l'ensemble assez haut pour qu'on puisse loger sous la cuve un chauffage électrique (réchaud commercial de 400 w). L'emploi de fil Fixamper régularise la puissance débitée, et la température reste constante à 5° près.

EXPÉRIENCES :

Pour étudier le mécanisme de la réaction, j'ai opéré, dans tous mes essais, sur 50 g d'acide stéarique pure et 8 g de Ni de Raney ⁽¹¹⁾. Le mode opératoire est le suivant :

On chauffe au bain-marie la fiole conique contenant les produits et on agite le mélange pour répartir uniformément le Ni sur toute la surface du fond plat. Puis, pendant que la masse est encore liquide, on place la fiole dans

(11) Cette quantité de Ni est nécessaire pour recouvrir toute la surface du fond de la fiole d'une mince couche de métal. Si l'on diminue la proportion de catalyseur, les résultats finaux sont les mêmes, mais leur obtention exige un temps beaucoup plus long.

la cuve, on visse le couvercle et l'on met le bouchon rodé dont les tubes *b* et *c* viennent plonger dans l'acide fondu. Le dispositif de chauffage est mis en place ; on relie *a* à une bouteille d'azote, et on laisse passer le courant gazeux pendant 2 ou 3 minutes (50 l environ). On ferme *a*, on raccorde *d* au gazomètre par *r*. L'appareil est prêt.

Au cours de la réaction, des gaz se dégagent, des gouttes liquides se déposent dans les boules de *r*. J'examinerai successivement les produits gazeux, liquides et solides de la réaction.

I. — ETUDE DES GAZ

Au début de l'expérience, le gazomètre plein d'eau est relié à la fiole remplie d'azote (capacité : 1 litre).

Dès que la température s'élève, l'azote se dilate : la première fraction recueillie dans le gazomètre est de l'azote pur. Puis la réaction produit des gaz qui se mêlent à l'azote initial. Leur volume est égal à celui recueilli dans le gazomètre. Pour le mesurer, j'ai attendu que la fiole conique soit revenue à la température ordinaire.

a) ETUDE QUANTITATIVE :

Pendant les premières heures de la réaction, le volume dégagé augmente avec la durée de l'expérience. Puis au bout d'un temps variable avec la température :

100 heures à 210-220°,

70 heures à 230°,

60 heures à 240°,

le dégagement gazeux ralentit, cesse et le volume se maintient stationnaire.

La figure 6 donne l'allure générale de la variation du volume gazeux dégagé, en fonction du temps et de la température.

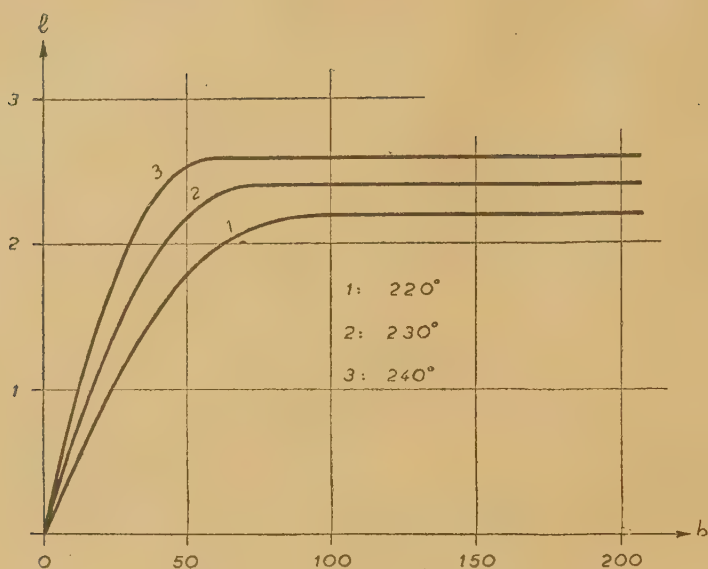


Figure 6. — Volume gazeux dégagé
(50 g acide stéarique, 3 g Ni Raney)

Les courbes ci-dessus donnent le volume total recueilli dans le gazomètre en fonction du temps pour 3 températures :

215-220° — 230° — 240-245°

b) ANALYSE :

Les travaux antérieurs permettent de prévoir la nature des gaz dégagés : en plus de l'azote initial, on doit trouver du CO , du CO_2 , peut-être de l' H_2 , et des carbures légers, saturés ou non. J'ai procédé à leur analyse de la façon suivante :

1. Analyse à la burette de Bunte.

On fait passer du gazomètre dans la burette 80 cm³ de

gaz. Une première fraction est absorbée par la soude ; la diminution de volume indique la teneur du mélange en CO^2 .

On élimine la soude par lavages à l'eau distillée et on ajoute de l'eau de brome. S'il y a une nouvelle absorption, on peut en déduire la proportion de carbures éthyléniques dans le mélange.

On élimine l'eau de brome par lavages alcalins, suivis de rinçages à l'eau distillée. On fait alors pénétrer dans la burette du chlorure cuivreux ammoniacal : la nouvelle absorption donne la teneur en CO .

2. Analyse eudiométrique.

Du gaz résiduel, c'est-à-dire dépourvu de CO , CO^2 et de carbures non saturés, on fait passer 10 cm^3 dans un eudiomètre. Après addition de 40 cm^3 d' O^2 , on fait jaillir une série d'étincelles électriques.

Je n'ai jamais constaté une diminution de volume : le gaz résiduel ne contient ni H^2 , ni carbure saturé : c'est de l'azote.

c) RÉSULTATS :

Les courbes ci-dessous donnent la composition du mélange gazeux à diverses températures en fonction de la durée. J'ai porté en ordonnées la teneur, en CO ou CO^2 , du mélange contenant les gaz dégagés et le litre d'azote du remplissage initial. (Les points expérimentaux, trop nombreux pour être tous portés, se situent sur les courbes ou dans leur voisinage le plus immédiat.)

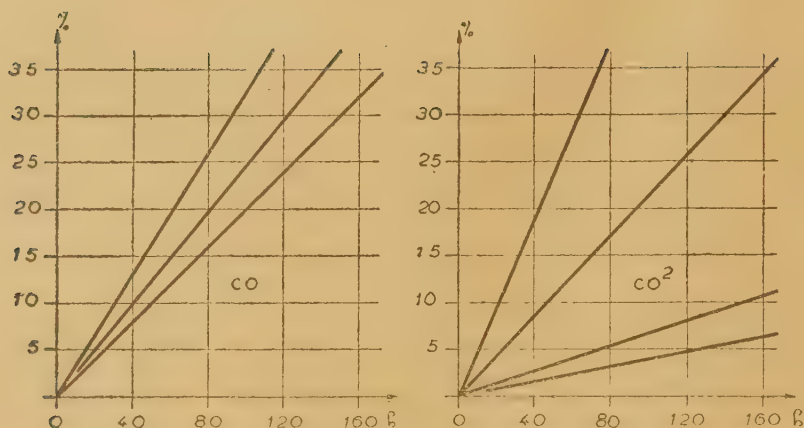


Figure 7. — Variation du mélange gazeux dégagé.

Ces courbes montrent que :

- la production de CO et de CO² est sensiblement proportionnelle à la durée de l'expérience ;
- celle de CO varie peu avec la température ;
- celle de CO², au contraire, très faible au-dessous de 220°, devient très forte au-dessus de 250-280°.

Les carbures éthyléniques n'apparaissent vraiment, en quantité notable, dans le cas de l'acide stéarique ici étudié, qu'à partir de 260° environ. La réaction ne produit pas de carbures acétyléniques, car l'absorption par le CuCl ammoniacal ne m'a jamais donné de précipité.

Bilan des gaz d'après l'analyse

1^{re} expérience :

200 heures à 220°

1. — Volume d'azote initial, mesuré à 15° ... 1.000 cm³
2. — Volume d'azote recueilli dans le gazomètre 1.150 cm³

3. — Volume total occupé par les gaz 2.150 cm³

4. — Analyse du mélange gazeux recueilli, contenant l'azote du remplissage initial :

CO² : 8,4 %. CO : 45 %. Carbures éthyléniques : 0 %.

(J'ai vérifié qu'à la longue, la composition du mélange gazeux est sensiblement la même dans le gazomètre et dans la fiole conique).

D'où le bilan :

$$\begin{array}{rcl}
 8,4 \% \times 2.150 & = & 180 \text{ cm}^3 \text{ de CO}^2 \\
 45,0 \% \times 2.150 & = & 970 \text{ cm}^3 \text{ de CO} \\
 \text{Azote initial} \dots & = & 1.000 \text{ cm}^3 \\
 \hline
 & & 2.150 \text{ cm}^3
 \end{array}$$

2^e expérience :

200 heures à 240°

$$\begin{array}{l}
 1. \text{ — Volume dégagé, mesuré à } 18^\circ : 1.700 \text{ cm}^3. \\
 2. \text{ — Volume du mélange : } 2.700 \text{ cm}^3. \\
 3. \text{ — Analyse des gaz : } 12 \% \text{ CO}^2, 50 \% \text{ CO}, 1 \% \text{ carb. éthyl.} \\
 \quad 1 \% \times 2.700 = 27 \text{ cm}^3 \text{ de carb. éthyl.} \\
 \quad 12 \% \times 2.700 = 324 \text{ cm}^3 \text{ de CO}^2 \\
 \quad 50 \% \times 2.700 = 1.350 \text{ cm}^3 \text{ de CO} \\
 \quad \text{Azote} \dots\dots\dots = 1.000 \text{ cm}^3 \\
 \hline
 \quad \quad \quad 2.691 \text{ cm}^3
 \end{array}$$

Etant donné la solubilité du CO² dans l'eau du gazomètre, on doit considérer ces résultats comme très satisfaisants.

II. — ETUDE DES LIQUIDES

Au cours de l'expérience, un peu de liquide se dépose dans le tube à boules *r* reliant la fiole au gazomètre (figure 5). Pour éviter l'évaporation ou l'entraînement de ces produits dans l'eau du gazomètre, j'ai plongé *r* dans un mélange de glace et de sel. On retient ainsi 1 ou 2 cm³ de liquide séparé en 2 phases sensiblement égales.

α) PHASE INFÉRIEURE :

Elle est constituée surtout par de l'eau et un peu d'alcool éthylique. Ces deux liquides, on s'en doute, proviennent du catalyseur. Le Ni de Raney, en effet, parce que très

finement divisé, représente une immense surface qui adsorbe l'eau et l'alcool de lavage.

Le catalyseur préparé anhydre a les mêmes propriétés que l'autre, et dans ce cas, on ne recueille presque plus de liquide aqueux dans *r* (p. 47).

b) PHASE SUPÉRIEURE.

Ce liquide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans la soude, est un carbure. Comme nous le retrouverons dans la phase solide, nous l'étudierons avec elle.

III. — ETUDE DE LA PHASE SOLIDE

Il s'agit de la masse restée dans la fiole conique. Les considérations antérieures permettent de prévoir, au moins en gros, sa composition qualitative.

a) L'acide stéarique doit donner, avec le Ni de Raney, un sel peu soluble dans les solvants ordinaires ;

b) Puisque les gaz contiennent du CO_2 , on peut s'attendre à ce qu'une partie de l'acide ait été décarboxylée et réduite en carbure ;

c) La présence de CO s'expliquerait par un mécanisme analogue à celui proposé par Palfray pour la transformation de l'alcool laurique en aldéhyde, puis sa dégradation en carbure et CO [26].

Dans ce cas, on devrait trouver soit une aldéhyde, soit un alcool à l'état libre ou sous forme d'ester de l'acide stéarique ;

d) Enfin, le mélange doit contenir, outre l'acide initial non déshydrogéné, de l'acide déshydrogéné, puisque l'indice d'iode n'est pas nul.

Pour étudier la phase solide, j'ai d'abord éliminé le catalyseur, puis j'ai procédé à un premier fractionnement

par distillation dans le vide. J'ai enfin analysé les produits obtenus.

Etudions successivement ces 3 opérations.

I. — Séparation du catalyseur

L'acide stéarique étant peu soluble dans les solvants ordinaires (alcool, benzène, éther, tétrachlorure de carbone), il s'est avéré mal commode de dissoudre les 50 g de l'essai dans un solvant pour séparer le Ni par filtration chaude. Par ailleurs, l'extraction directe au soxhlet est gênée par l'abondance du Ni et des produits peu solubles. J'ai alors adopté le processus suivant :

On chauffe au bain-marie dans une capsule de 300 cm³ le mélange retiré de l'ermeneyer. Au bout d'une heure, le Ni se dépose au fond de la capsule. Après refroidissement, on démoule ; l'acide gras solidifié se sépare facilement de la calotte de Ni. Il est alors aisé d'extraire séparément, au soxhlet, le Ni métallique des deux fractions : la première ne contient presque plus de Ni libre, la deuxième presque pas d'acide gras. Après distillation du solvant (CCl⁴ ou C⁶H⁶), il reste le produit brut de déshydrogénation.

II. — Distillation sous vide

Carbure, alcool, acide, aldéhyde, ayant des points d'ébullition bien différents, on peut espérer, par une distillation fractionnée, opérer déjà une première discrimination. On les séparera surtout des sels de Ni et des cires, qui ne distillent qu'à des températures bien supérieures.

L'appareil comprend un ballon à distiller de 100 cm³. Par le bouchon passent un thermomètre et une rentrée d'air capillaire. La tubulure latérale est raccordée à un réfrigérant (une simple canne de pyrex de 40 cm), dont l'extrémité

pénètre dans un appareil à séparation appelé communément « carrousel » ⁽¹²⁾.

Le vide est obtenu par une pompe à palettes, protégée par des barboteurs à huile et dessiccateurs à potasse ; elle donne une pression de 10 à 20 mm de Hg dans le ballon, selon l'importance de la rentrée d'air.

La distillation sous 15 mm de Hg donne les résultats suivants :

- 1° Fraction A : 156-179° (liquide) = 10 g environ.
- 2° Fraction B : 180-220° (pâteuse) = 5 g environ.
- 3° Fraction C : 220-240° (solide) = 12 g environ.
- 4° Fraction D : non distillée = 20 g environ.

La fraction D, même chauffée à 320°, ne distille pas, mais dès 300°, elle commence à se décomposer.

III. — Analyse des produits

Nous allons étudier dans les paragraphes suivants les quatre fractions obtenues A, B, C, D.

1° FRACTION A (156-179°) :

La première fraction recueillie entre 156 et 179° n'est pas un produit pur : elle contient des carbures et un peu d'acides gras entraînés mécaniquement.

Pour étudier ces carbures, on élimine les acides gras en utilisant l'insolubilité dans l'éther de leur sel de Sodium. Pour cela, on dissout les 10 g de mélange dans 50 cm³ d'éther ; on neutralise à la soude alcoolique (60 g NaOH solide pure par litre d'alcool absolu neutre) en présence de phtaléine, et on filtre. Le carbure passe en solution éthérée. On lave à l'éther le savon resté sur le filtre ; après distillation de l'éther, le carbure résiduel est neutre.

(12) Le « carrousel » consiste en un récipient cylindrique en verre, muni d'un couvercle étanche (rodage), pouvant supporter le vide. Il contient un équipement mobile de l'extérieur, qui porte 6 tubes de 100 cm³ environ. Ce dispositif permet de séparer facilement les fractions d'une distillation.

Pour avoir une première idée de sa nature, j'ai déterminé son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène.

$$1^{\text{er}} \text{ essai : } M = K \frac{C}{\Delta t} = 5.000 \cdot \frac{1,771}{19,960} \cdot \frac{1}{1,873} = 237.$$

$$2^{\text{e}} \text{ essai : } M = K \frac{C}{\Delta t} = 5.000 \cdot \frac{1,449}{25,786} \cdot \frac{1}{1,203} = 234.$$

$$C^{17}H^{36} = 240 \quad C^{16}H^{34} = 226.$$

Il s'agit évidemment d'un mélange.

Une 2^e distillation sous 10-12 mm permet de séparer ce mélange de carbures en trois fractions :

1^{re} fraction : 150-160°.

2^e fraction : 160-170°.

3^e fraction : 170-180°.

La première fraction, quelques gouttes seulement, correspond d'après la température d'ébullition au carbure saturé en C^{16} ; la troisième, quelques gouttes également, au carbure saturé en C^{17} .

$$(C^{16} : Eb_{12} = 150^{\circ}) \quad — \quad (C^{17} : Eb_{12} = 167^{\circ})$$

La fraction centrale est encore un mélange dont j'ai déterminé la teneur en produits non saturés et le poids moléculaire (cryoscopie. $M = 238$).

Comme l'iode donne lieu à des substitutions et, par suite, à des « indices d'iode » même avec les carbures saturés, j'ai déterminé l'indice de brome de la 3^e fraction par la méthode au bromure-bromate [41]).

Principe : On verse une solution 0,1 N de $KBr-KBrO^3$ dans une fiole contenant 10 cm³ de SO^4H^2 à 20 % et 1 g de carbure, jusqu'à coloration jaune persistante après agitation. On dose en retour l'excès de Brome libéré à l'Hyposulfite en présence d'IK et d'empois d'amidon.

Résultats : Pour fixer 2 Br, il faut 430 g de carbure. Le poids moléculaire (par cryoscopie) correspondant sensiblement au carbure en C^{17} , le mélange contient donc en-

viron : $\frac{238}{430} = 55\%$ de carbure non saturé ($C^{17}H^{34} = 238$).

Nous étudierons plus loin la structure de ce carbure (p. 126).

2° FRACTION B (180-220°) :

Le deuxième tube du carrousel (fraction B), contient un mélange de carbures et d'acides en proportions à peu près égales. C'est une phase de transition entre la première et la troisième. On sépare les carbures des acides par formation du sel de Na en solution étherée et filtration, comme je l'expliquerai plus loin (p. 69).

On obtient ainsi deux grammes de carbures identiques à ceux étudiés ci-dessus et trois grammes d'acides que nous étudierons avec la fraction C.

3° FRACTION C (220-240°) :

Elle représente environ 1/4 du produit initial. Son indice d'iode varie entre 4 et 6 selon la manière dont on aura conduit la distillation : plus la fraction B sera abondante, et par suite riche en produits non saturés, moins l'indice de la fraction C sera élevé. Cette dernière contenant beaucoup plus d'acides que de carbures, j'ai modifié comme suit la méthode de séparation déjà utilisée au premier paragraphe, fraction A.

a) *Obtention du sel de Na pur.*

Le principe en est le suivant : alors que les carbures sont solubles à froid dans l'éther, les sels de Na des acides gras ne le sont pas. On peut donc séparer ainsi les carbures des acides.

Pour cela, j'ai dissous les 12 g de mélange dans 250 cm³ d'éther neutre au bain-marie avec réfrigérant à reflux ; puis j'ai neutralisé la solution à froid en présence de phtaléine, avec de l'éthylate de sodium environ 2 N, obtenu en faisant dissoudre du sodium métallique dans de

l'alcool absolu. (Je n'ai pas employé la soude : avec l'acide gras, elle donnerait de l'eau qui dissoudrait un peu de savon dans la phase éthérée.)

Bien avant la fin de la neutralisation, le savon se prend en masse. On ajoute alors 200 cm³ d'éther, on agite vigoureusement, et, après quelques minutes de chauffage au bain-marie à 40°, on complète la neutralisation avec quelques gouttes d'éthylate de sodium.

Pour séparer les produits solubles dans l'éther, j'ai d'abord utilisé le soxhlet avec l'éther comme solvant. Ce procédé, en apparence le plus simple, a l'inconvénient d'être lent (l'éther pénètre mal la pâte de savon ; l'extraction des carbures, pour être totale, exige au moins 4 heures) ; il nécessite de plus, si l'on ne veut pas perdre trop d'éther, une forte réfrigération à la glace (la température de l'eau de la ville, en été, est trop élevée). C'est pourquoi j'ai ensuite préféré filtrer le mélange sur une toile serrée en récipient clos, en exprimant l'éther par pression et torsion du sachet.

On reprend le savon par une quantité d'éther suffisante pour le dissoudre au bain-marie ; s'il est encore légèrement acide, on recommence le traitement à l'éthylate de Sodium, puis la filtration. Deux opérations suffisent pour éliminer ainsi tout produit soluble dans l'éther. Il reste sur le filtre uniquement les sels insolubles de Na que j'appellerai « sels S ». Le filtrat contient la solution éthérée E. Etudions ces deux parties successivement.

b) *Nature des sels S.*

On fait passer ce savon dans une large capsule contenant 200 cm³ d'eau et 10 cm³ HCl et l'on porte à ébullition. L'acide chlorhydrique déplace les acides gras, qui, après refroidissement, se prennent en croûte à la surface. On les lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage ; après séchage on retrouve 90 % au moins du produit initial.

Le poids moléculaire de cette fraction, déterminé par

neutralisation d'un poids connu d'acide, est toujours compris entre 283 et 284. C'est donc bien un mélange d'acides en C¹⁸, saturé ou non. L'indice d'iode de ce mélange varie de 1 à 4 suivant les conditions de l'expérience. (Voir ci-dessous Tableau IV.)

TABLEAU IV

<i>Durée</i>	<i>Température</i>	<i>Indice brut</i>	<i>Indice net</i>
14 heures	220°	8	1,1
24 heures	220°	10,5	1,5
50 heures	240°	16	2,1
250 heures	230°	19,5	3,2

En prolongeant la durée du chauffage jusqu'à 250 heures à des températures échelonnées de 220° à 280°, je n'ai jamais dépassé le plafond de 4 comme indice net de l'acide sans carbure. Ce plafond est atteint d'autant plus vite que la température est plus élevée.

c) Etude de la solution étherée E.

La solution étherée E est distillée au bain-marie.

Le résidu, 0,5-0,8 g environ, n'est pas liquide, mais se présente sous forme d'une pâte jaune ne présentant les réactions ni des acides, ni des aldéhydes. L'indice d'acétyle varie beaucoup selon les expériences, il montre qu'on est en présence d'un mélange de carbure et d'alcool dont les proportions relatives dépendent évidemment des distillations précédentes : plus on aura recueilli de carbures dans les deux premières portions, moins on en extraira de la troisième. Le poids de ce résidu ne dépasse jamais 2 % du poids initial de l'acide, il ne nous retiendra pas davantage pour l'instant.

4° FRACTION D (NON DISTILLÉE) :

Quand on prépare le mélange d'acide stéarique et de Ni

de Ran cy, on chauffe (comme nous l'avons vu page 33), au bain-marie pour chasser l'éther adsorbé par le Ni. Après refroidissement, la masse prend une couleur verdâtre caractéristique des sels de Ni : du stéarate de Ni s'est donc formé dès 80°. Nous allons le retrouver dans cette dernière partie D.

On dissout les 20 g de résidus dans 200 cm³ de benzène, on ajoute 200 cm³ d'eau, 15 cm³ d'HCl et on agite : la solution benzénique se décolore partiellement, pendant que la couche aqueuse se teinte en vert. Pour compléter l'attaque, on porte à ébullition avec réfrigérant à reflux, pendant 2 heures. On décante la couche aqueuse verte. Un essai qualitatif montre qu'elle contient beaucoup de Ni (diméthylglyoxime) et un peu d'Al (soude) provenant du catalyseur.

La solution benzénique est versée dans un ballon d'un litre. On distille la benzine, on reprend par 300 cm³ d'alcool éthylique à 95°, on ajoute de la soude alcoolique jusqu'à neutralité. Si l'on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes, une couche huileuse monte à la surface où elle se prend en une croûte marron M par refroidissement. Il est facile de la séparer et de la laver ; selon les essais, elle pèse de 4 à 6 g. Après extraction de la croûte M, il reste une solution alcoolique. Etudions encore ces deux parties.

a) *Etude de la solution alcoolique.*

On distille l'alcool éthylique ; le savon résiduel, repris par l'eau, est détruit par ébullition avec une solution d'acide chlorhydrique. L'acide gras est libéré ; après lavage et séchage, on récupère 14 à 15 g d'acide stéarique d'indice d'iode compris entre 2 et 3 : c'est l'acide qui existait sous forme de sel de Ni.

b) *Etude du produit M.*

— 1. La croûte marron M, lavée jusqu'à neutralité, séchée à l'étuve, a un indice d'iode compris entre 15 et 20. (Nous reviendrons sur ce résultat.) Comme on pouvait

Composition de M et de R.

Le poids moléculaire de la stéarone est : $(C^{17}H^{35})_2CO = 506$.

Celui de l'alcool : $C^{17}H^{35}CH_2OH = 270$.

Celui de la cire : $C^{17}H^{35}COO-CH_2-C^{17}H^{35} = 536$.

D'après (2) et (3) ci-dessus, 100 gr. de M renferment :

$0,065 \times 506 = 33,4$ g de stéarone, et

$0,125 \times 536 = 67,0$ g de cire:

100,4

D'après (5) et (6), 100 g de R renferment :

$0,102 \times 506 = 51,5$ g de stéarone

$0,177 \times 270 = 48,1$ g d'alcool.

99,6

On peut donc conclure que :

M contient sensiblement $1/3$ de stéarone et $2/3$ de cire ;

R contient sensiblement 50 % de stéarone et 50 % d'alcool.

L'indice d'iode de l'alcool obtenu par saponification de la cire et séparé de la stéarone par distillation varie, selon les expériences, entre 60 et 68. On a donc affaire à un mélange contenant de 60 à 70 % d'isologue insaturé.

Tableau récapitulatif

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de l'analyse du produit brut de déshydrogénation. Les quantités indiquées sont des valeurs moyennes obtenues à partir de 6 expériences de 200 h. à 230°, avec 50 g d'acide stéarique et 8 g. de Ni de Raney.

TABLEAU V

<i>1^{re} distillation</i>	<i>Traitement</i>	<i>Résultats</i>
Fraction A : 10 g 156-179° (carbures)	2 ^e distillation	Partie centrale : Carbures en C ¹⁷ (indices d'iode 45)
Fraction B : 5 g 180-220° (mélange)	sel de Na en solution éthérée	2 g de carbure 3 g d'acides
Fraction C : 13 g 220-240° (acides)	<i>idem</i>	Sels A : 11 g aci- des (dont 0,5 non saturés) Solution E : 1 g (alcool + carbure)
Fraction D : 21 g (cire stéarone) (stéarate de Ni)	Ebullition + HCl puis Saponification	M : 6 g : 3,5 g cire 2,5 g stéarone Savon $\rightarrow$ 15 g acide stéarique (i = 2).

Conclusion

L'analyse des produits de la réaction, en définitive, montre qu'il se fait :

- des carbures en C^{17} , saturés ou non ;
- de l'acide stéarique déshydrogéné ;
- du stéarate de Ni ;
- de l'alcool stéarylique ;
- du stéarate de stéaryle (cire) ;
- de la stéarone ;
- des produits gazeux : CO , CO^2 ;
- un peu d'eau.

Le bilan en poids s'établit comme suit (ces chiffres sont une moyenne basée sur les résultats de six opérations de 200 heures à $220-230^\circ$) :

50 grammes d'acide stéarique donnent :

- 12 g de carbures en C^{17} dont 60 % à 65 % insaturés ;
- 1 g de gaz (CO , CO^2 , H^2O) ;
- 15 g d'acide saturé initial ;
- 2 g d'acide insaturé ;
- 14 g d'acide sous forme de sel de Ni ;
- 2 g de stéarone ;
- 4 g de cire.

La quantité d'alcool libre est négligeable.

On ne peut établir le bilan en H car :

1° le Ni de Raney en apporte et en retient une quantité inconnue ;

2° Lors de la formation du stéarate de Ni au bain-marie, avant l'opération, on ne mesure pas la quantité d'H dégagé.

Il ressort déjà de cette étude que le Ni de Raney déshydrogène effectivement les acides gras. A ne considérer que la teneur du mélange en acides éthyléniques après réaction, le rendement serait de 4 à 6 %. Mais en fait, la déshydrogénation réelle est bien plus importante.

Les travaux antérieurs permettent de supposer, comme je l'établirai d'ailleurs plus loin, que les carbures éthyléniques proviennent de l'acide non saturé par une série de réactions équivalentes à une perte de CO^2 . Or, 6 g de carbure correspondent sensiblement à 7 g d'acide. Le Ni a donc produit 9 g d'acide déshydrogéné, dont 2 g seulement ne sont pas décarboxylés. Ainsi donc, dans le cas envisagé, le rendement de la déshydrogénation atteint en réalité $9 : 50 = 18 \%$.

Dès lors, ne pourrait-on pas éviter cette dégradation pour essayer d'obtenir la totalité de l'acide éthylénique produit ? Pour parvenir à ce résultat, j'ai apporté aux conditions expérimentales certaines modifications susceptibles d'améliorer le rendement. Ces modifications pourraient du même coup fournir des renseignements supplémentaires sur le mécanisme de la réaction.

Leur étude fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE TROISIEME

ESSAIS D'AMELIORATION DU RENDEMENT

Le mauvais rendement en acide déshydrogéné, on l'a vu, provient des transformations que cet acide, une fois obtenu, subit au contact du catalyseur. L'acide éthylénique, en effet, peut être :

- soit réhydrogéné ;
 - soit décarboxylé ;
 - soit réduit en alcool, puis dégradé en carbure et CO.
- Pour éviter sa destruction, il y aura donc diverses manières de procéder.

J'ai d'abord essayé de le soustraire à l'action hydrogénante du Ni de Raney, soit en l'entraînant dès sa formation, soit en absorbant l'hydrogène par un accepteur.

J'ai cherché ensuite à réduire la décarboxylation. Pour cela, j'ai opéré sur deux esters de l'acide stéarique, le stéarate d'éthyle et la tristéarine, qui risquaient d'être plus stables que l'acide.

Enfin, pour éviter la dégradation de l'alcool, j'ai songé à le protéger en le bloquant dès sa formation à l'état de cire. J'ai alors opéré sur l'anhydride stéarique, plus actif que l'acide pour jouer ce rôle.

L'exposé de ces essais fait l'objet de ce chapitre. Nous étudierons successivement :

- 1° L'entraînement par un courant gazeux ;
- 2° L'action d'un accepteur solide ;
- 3° L'emploi du stéarate d'éthyle ;
- 4° L'emploi de la tristéarine ;
- 5° Des essais sous pression ;
- 6° Enfin, l'emploi de l'anhydride.

I. — Entraînement de l'azote

En principe, un acide déshydrogéné est plus volatil que son isologue saturé. Si donc on envoie un courant d'azote dans le mélange en réaction, le produit non saturé doit être entraîné plus facilement que l'autre.

J'ai essayé d'extraire ainsi l'acide insaturé dès sa formation, en faisant subir une légère modification à l'appareil décrit plus haut (p. 33-34). Au simple tube à dégagement raccordé au gazomètre, j'ai substitué une longue canne de verre de 2 m, pour condenser les produits entraînés.

L'azote barbotait à la cadence de 4 à 5 bulles par seconde. Après quelques gouttes liquides passées en tête, une poudre blanche finement cristallisée se déposait peu à peu.

L'indice d'iode des produits entraînés, après séparation des carbures, n'est que légèrement supérieur à celui obtenu dans le mode opératoire sans entraînement : l'azote fait donc distiller aussi bien l'acide saturé que le non saturé, sans modifier leurs proportions relatives. Les points d'ébullition et les autres propriétés physiques de ces deux acides sont évidemment trop proches pour qu'on puisse espérer les séparer ainsi.

II. — Emploi d'un accepteur

L'étude de la déshydrogénation à l'aide d'un accepteur sort du cadre de ce travail. Néanmoins, pour confirmer le mécanisme de la réaction, j'ai cherché, par un essai rapide, si la présence d'un accepteur *solide* favoriserait la déshydrogénation.

A cet effet, j'ai mêlé au catalyseur de l'oxyde de nickel. L'hydrogène le réduit à 150-200°, température inférieure à celle de mes essais. L'H du catalyseur devrait donc passer sous forme d'H²O.

J'ai opéré sous azote avec :

2 g de Ni de Raney,

5 g de NiO,
8 g d'acide stéarique.

1^{er} essai :

18 heures à 250°.

Volume dégagé : 50 cm³.

Indice brut : 11,5.

Indice net : 2,5.

Analyse des gaz : 0 % CO², 67 % CO, 33 % ethyl.

2^e essai :

18 heures à 270°.

Volume dégagé : 350 cm³.

Indice brut : 21.

Indice net : 2,2.

Analyse des gaz : 4 % CO², 18 % éthyl, 78 % CO.

Dans les deux cas, on le voit, l'indice brut ⁽¹³⁾ est légèrement inférieur à celui des opérations sans NiO à cette température (p. 49).

Le Ni réduit, se trouvant ici en proportion beaucoup plus grande que dans les expériences du chapitre précédent, a dû catalyser la réhydrogénation des acides et carbures non saturés. La forte teneur des gaz en CO montre, par ailleurs, que le NiO n'a pas empêché la réduction de la fonction acide en alcool, ni la destruction ultérieure de ce dernier en carbure et CO.

III. — Emploi du stéarate d'éthyle

La substitution de l'ester à l'acide présente un double intérêt :

1° Le carboxyle, protégé par le radical éthyle, peut être plus stable vis-à-vis de la température ;

2° Les réactions secondaires où la fonction acide libre intervenait (formation de sels de Ni, formation de cire, réduction en fonction alcool), seront certainement modifiées si l'acide est déjà bloqué à l'état d'ester. C'est pour-

(13) Par indice net, j'entends : indice des produits acides seuls, après élimination des carbures, alcools, etc., par le traitement à l'éther décrit au chapitre précédent, page 69.

quoi j'ai repris exactement la même étude, dans les mêmes conditions et le même appareil que pour l'acide, mais avec du stéarate d'éthyle.

J'ai préparé cet ester à partir de l'acide pur du laboratoire.

Après ébullition pendant 3 h. avec un excès d'alcool éthylique à 95°, en présence de SO^4H^2 , on laisse cristalliser l'ester, et on essore à 0°. Puis on dissout l'ester dans le minimum d'alcool chaud, on laisse cristalliser et on essore à nouveau. On recommence ce traitement jusqu'à complète disparition de l'acidité libre dans les cristaux.

Le produit obtenu après la troisième cristallisation a un indice d'iode nul, un poids moléculaire de 312, il fond à 33°5.

RÉSULTATS :

I — Les courbes donnant les indices bruts en fonction du temps et de la température sont sensiblement les mêmes que celles obtenues avec l'acide (p. 49).

II. — Le volume gazeux dégagé, au lieu de tendre vers une limite, croît d'une façon continue, d'environ 1 l par 100 heures à 230°.

III, — L'analyse des gaz montre que la production de CO^2 est bien inférieure à celle donnée par l'acide : en 50 h. à 280°, à peine 3 % au lieu de 20 %.

IV. — Le bilan en poids à partir de 50 g. de stéarate s'établit ainsi (ces chiffres représentent des valeurs moyennes), pour une opération de 200 heures à 230° :

TABLEAU VI

<i>Avec le stéarate d'éthyle</i>		<i>Avec l'acide</i>
Sous forme de Ni	4 g	15
Produits gazeux	2 g	1
Acides (saturés ou non)	26 g	16
Carbures (saturés ou non)	15,5	12
Stéarone	2 g	2
Cire	0,5	4

On constate donc l'absence presque totale de stéarate de stéaryle, la forte baisse de la teneur en stéarate de nickel, et l'augmentation du poids des carbures.

V. — Mais, après saponification et extraction des carbures l'indice d'iode des produits acides est le même que dans le cas de l'acide stéarique, et voisin de 3.

L'emploi de l'ester n'a donc pas augmenté la teneur du mélange en acide non saturé.

IV. — Essais avec la tristéarine

Comme le stéarate d'éthyle, la tristéarine présente un double intérêt :

— d'une part, elle peut mieux que l'acide résister à la décarboxylation ;

— d'autre part, elle permet de voir si la déshydrogénation des huiles est plus facile que celle des acides. On pourrait le supposer après les travaux de Normann et de Levey (p. 11). Ils opéraient sur des huiles, donc sur des glycérides, et attribuaient à une déshydrogénation l'élévation d'indice d'iode qu'ils constataient après chauffage en présence de Ni.

Préparation. — J'ai préparé de la tristéarine pure.

La littérature propose plusieurs procédés de préparation qui diffèrent surtout par la nature du catalyseur. Wheeler [37] par exemple, fait agir sur la glycérine de l'acide en excès (6 %), en présence de 1 % d'acide paratoluène-sulfonique. Après divers essais j'ai adopté le mode opératoire suivant :

Dans un gros tube à essai, on chauffe 1,8 g de glycérine avec 20 g d'acide stéarique sous un vide de 30 mm, en présence de 0,5 g de ZnO comme catalyseur (théoriquement à 1,84 g de triol correspondent 17,04 g d'acide). L'excès d'acide évite la formation de mono et di-esters. Entre le tube et la pompe à vide, une longue canne verticale sert de réfrigérant à reflux pour les vapeurs acides. Une série de barboteurs arrête les dernières traces d'acide et l'eau produite par l'estérification.

On chauffe pendant 8 heures, d'abord à 180°, puis à 240°. Un léger courant d'azote favorise, au début, le brassage, le départ de l'eau, et, à la fin, l'élimination de l'acide en excès.

L'opération terminée, on dissout la matière dans 100 cm³ de CCl⁴, à chaud, et on filtre pour éliminer le ZnO. On distille le solvant au bain-marie, dans le vide de la trompe-à-eau, puis on chauffe à 250° sous un vide de quelques millimètres. L'acide stéarique en excès distille presque complètement : il n'en reste que 1/3.000 mol. environ pour 20 g.

Pour purifier la tristéarine, j'ai d'abord essayé de la cristalliser dans l'alcool ; elle y est insoluble à froid, alors que l'acide stéarique s'y dissout : à 20°, 100 cm³ d'alcool dissolvent 2 g d'acide. Je n'ai pas pu, par cette méthode, parvenir à une purification complète. Après divers essais, j'ai alors adopté le mode opératoire suivant :

On dissout la tristéarine légèrement acide dans CCl⁴ ou C⁶H⁶. On neutralise l'acidité libre par de la potasse alcoolique en présence de phtaléine. Par filtration, on sépare le sel de sodium insoluble. Il reste, après distillation du solvant, la tristéarine pure, que l'on peut cristalliser dans la benzine.

Indice de neutralisation : Nul.

Point de fusion : 71°5.

Rendement de la préparation : de 80 à 90 %.

Expériences :

Dans l'appareil utilisé pour les essais précédents (p. 33), j'ai chauffé 10 g de tristéarine avec 2 g de Ni de Raney, sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, extraction au soxhlet à la benzine (pour séparer le catalyseur), j'ai pris, dans les conditions habituelles, l'indice d'iode des produits bruts et des produits acides dépourvus d'insaponifiables. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de ces essais.

TABLEAU VII

<i>Durée</i>	<i>Temp^{re}</i>	<i>i brut</i>	<i>i net</i>
3 h.	220°	5	—
24 h.	220°	13	2
24 h.	240°	18	2,2
57 h.	220°	20	2,3

La comparaison avec les données du tableau III (p. 49) montre que la quantité de carbure produite est légèrement supérieure à celle obtenue avec l'acide ou son ester éthylique. Mais, comme on le voit, la déshydrogénation du radical acide reste du même ordre.

Stabilité : 10 g de tristéarine donnent, en présence de 2 g de Ni de Raney :

en 15 h. à 230° : 50 cm³ de gaz (CO surtout) ;

en 15 h. à 260° : 150 cm³ de gaz

(mélange de CO et CO²) ;

en 17 h. à 300° : 260 cm³ de gaz

(CO : 53 % ; CO² : 38 % ; C²H⁴ : 9 %).

Dans les mêmes conditions, l'acide stéarique donnerait respectivement 150, 280 et 350 cm³ de gaz. Le stéarate d'éthyle, pour des durées aussi courtes, fournirait les mêmes quantités que l'acide. La stéarine est donc plus stable que l'acide et son ester éthylique jusqu'à 250°. Au delà, les trois produits donnent lieu à une importante décarboxylation.

Levey n'a pas déterminé l'indice de saponification des huiles qu'il a traitées au Ni. Suivant l'appareil utilisé, il est fort possible qu'elles contiennent des carbures non saturés : l'élévation d'indice d'iode serait alors due à la présence de ces carbures et non à une déshydrogénation.

V. — Essais sous pression

Les diverses réactions observées dans mes expériences se font avec augmentation de volume, mais ne sont en général pas réversibles. On pouvait toutefois s'attendre à ce que la pression les modifie de façon très sensible. C'est pourquoi j'ai étudié la déshydrogénation du stéarate d'éthyle sous pression en opérant comme suit.

Appareil :

Il est constitué par une bombe calorimétrique en acier doublée intérieurement d'un revêtement en or. Le bouchon

fileté porte un robinet à pointeau, et se visse sur le corps de la bombe ; entre les deux, un joint métalloplastique assure une parfaite étanchéité. Le volume de la bombe est de 230 cm³.

Opérations :

On fond dans la bombe au bain-marie le mélange de :

Stéarate d'éthyle	10 g
Ni de Raney	2 g

Par le refroidissement, il se prend en masse dans la partie inférieure de la bombe. On visse alors le couvercle en serrant fortement à l'étau, et l'on procède au remplissage d'azote sous pression.

Pour opérer facilement, j'ai réalisé le montage suivant avec des tubes de cuivre de 4/8. Un robinet à 3 voies est relié à une pompe à vide, à une bouteille d'azote (remplie sous 100 kg), et à la bombe calorimétrique. Un manomètre à mercure, monté en dérivation entre la pompe à palettes et le robinet à 3 voies, indique le vide ; un manomètre métallique, entre la bouteille d'azote et le robinet à 3 voies, donne la pression de remplissage.

Pour purger l'atmosphère de la bombe, on la remplit d'azote sous une pression de 3 kg, puis on fait le vide (pression résiduelle de 2 mm).

On recommence cette manœuvre 5 ou 6 fois, sans rien débrancher, par seule manipulation du robinet à 3 voies et du pointeau de la bombe. Le remplissage final s'effectue également sous une pression de 3 kg.

J'ai chauffé la bombe en la plongeant dans un bain métallique liquide ; j'ai préparé pour cela un alliage fondant à 250°, contenant 85 % de Pb pour 15 % de Sb.

L'opération terminée, on refroidit la bombe dans un violent courant d'air. On relie alors le robinet à pointeau à un gazomètre pour recueillir les gaz dégagés et les analyser.

Résultats :

Le tableau ci-dessous permet de comparer les résultats obtenus dans les mêmes conditions de température et de durée, à la pression atmosphérique et à la pression (initiale) de 3 kg. Il est évident qu'à partir de 280°, la pression dépasse 6 kg, en raison de la dilatation de l'azote et des gaz dégagés.

Pour 10 g de stéarate d'éthyle et 2 g de Ni de Raney :

TABLEAU VIII

<i>Expériences</i>		<i>Indices bruts</i>		<i>Volumes dégagés</i>	
tempér.	durée	p. atm.	pression	p. atm.	pression
220°	12 h.	6	—	400	—
280°	2 h.	6	8	500	700
320°	1 h.	6	11	650	1.280
360°	1/2 h.	20	40	1.400	1.800
360°	1 h.	45	45	1.700	2.200

Dans les deux cas, les indices nets restent voisins de 2.

Analyse des gaz :

Le tableau IX permet de comparer les résultats de deux expériences dans les mêmes conditions que ci-dessus, à 320° pendant 1 heure, l'une à la pression atmosphérique, l'autre sous pression.

TABLEAU IX

<i>Pression init.</i>	<i>CO² %</i>	<i>C²H⁴ %</i>	<i>CO %</i>	<i>C²H⁶ %</i>
Atmosphér.	20	40	40	0
3 kilog.	10	2	78	10

Conclusion :

Des tableaux VIII et IX, on peut tirer les conclusions suivantes :

a) En opérant sous pression, on diminue de moitié la décarboxylation (tabl. IX, teneur en CO^2).

b) La production d'importantes quantités de CO et de carbures éthyléniques liquides indique que la pression a fortement augmenté la réduction de l'ester en alcool, lequel se décompose aussitôt. C'est pourquoi le rendement en acide non-saturé ne change sensiblement pas.

c) Alors qu'à la pression ordinaire et à haute température les gaz contiennent beaucoup de carbures éthyléniques, l'opération sous pression n'en donne presque pas. L'éthylène est sans doute hydrogéné au contact du Ni de Raney ; mais ce mécanisme n'est pas prouvé, car l'éthane obtenu pourrait se former directement :



En résumé : la pression ne modifie pas, dans ses résultats, la réaction de déshydrogénation. Sans doute augmente-t-elle la production d'alcool, mais ce produit intermédiaire se décompose, et on recueille finalement plus de carbure qu'à la pression ordinaire.

VI. — L'anhydride stéarique

Si les acides gras supérieurs réagissent mal sur les alcools à poids moléculaire élevé, leurs anhydrides devraient se montrer plus actifs, et produire, non plus une cire et de l'eau, mais une cire et un acide qui pourra également estérifier l'alcool :



Ainsi protégée, la fonction alcool risque d'être plus stable. Pour vérifier ces hypothèses, j'ai opéré avec de l'anhydride stéarique.

Préparation :

Dans un ballon à acétylation de 200 cm³, muni de son réfrigérant à reflux, on porte à ébullition pendant 2 heures sur bain de sable, 16 g d'anhydride acétique et 32 g

d'acide stéarique. Puis on distille dans le vide l'anhydride acétique en excès, en chauffant à 150° au bain d'huile.

Pour éliminer l'acide stéarique qui n'a pas réagi, on dissout au bain-marie le mélange dans 100 cm^3 d'alcool. L'acide passe en solution, tandis que l'anhydride cristallise. On filtre rapidement sur toile, puis on procède à une nouvelle cristallisation.

L'opération fournit près de 30 g d'anhydride (Rendement: 90%).

Expériences :

A 8 g d'anhydride stéarique fondus dans une capsule au bain-marie, on ajoute 2 g de Ni de Raney sous éther et on chauffe jusqu'à complète évaporation de l'éther.

L'appareil utilisé est celui des essais ordinaires (p. 33) : un gros tube à essais, chauffé électriquement, et relié à un gazomètre.

L'opération terminée, on sépare le Ni par extraction au soxhlet à l'alcool. Puis on saponifie le mélange d'anhydride et de cire en le chauffant pendant 3 heures au bain-marie, avec 25 cm^3 de potasse alcoolique 2 N .

(On a eu soin, au préalable, d'en prélever $1/2\text{ g}$ pour déterminer l'indice d'iode du produit brut sans Ni).

Après distillation de l'alcool éthylique, on reprend le mélange avec 200 cm^3 d'eau à l'ébullition. A la surface vient flotter une couche huileuse qui au refroidissement se prend en masse jaunâtre, ce qui permet de la séparer aisément de la phase aqueuse.

Pour obtenir l'indice d'iode de l'acide seul, j'ai opéré comme d'habitude : dissolution dans l'éther, formation du savon de Na, cristallisation de ce savon en paillettes, filtration, nouveaux lavages à l'éther. Le filtre contient l'acide seul sous forme de son sel de Na, la solution éthérée renferme un peu d'alcool, mais surtout des carbures. Après déplacement de l'acide gras par l'eau acidulée, lavages et séchage, on prend son indice d'iode net.

La croûte jaunâtre séparée ci-dessus renferme l'alcool gras et un peu de carbures. J'ai procédé à leur séparation

par distillation dans le vide. A cet effet, j'ai utilisé une pompe à palettes, donnant une pression résiduelle de 1 mm Hg, protégée par une dessiccateur à potasse en pastilles. Cette pompe amorce une trompe à vapeur de mercure, du type trompe-à-eau, qui aspire directement dans l'appareil à distillation. Avec ce montage simple, j'ai obtenu des vides inférieurs à 0,1 mm.

J'ai distillé le carbure sous 0,2 mm entre 140 et 150°. Il reste l'alcool, que j'ai rectifié par nouvelle distillation, dont j'ai déterminé l'indice d'acétyle en solution pyridinée, et le poids moléculaire par cryoscopie dans la benzine.

J'ai résumé une partie des résultats dans le tableau comparatif suivant :

TABLEAU X

<i>Essai</i>	<i>Durée</i>	<i>Temp^{re}</i>	<i>Vol. dégag.</i>	<i>i brut</i>	<i>i net</i>
N° 1	140 h.	210-220°	100 cm ³	8	.2
N° 2	70 h.	220-230°	100 cm ³	19,6	2,2
N° 3	70 h.	230-240°	300 cm ³	30	3,3

Pour 8 g d'anhydride, on recueille 1 g d'alcool, soit 3 fois plus qu'avec l'acide. Son indice d'iode est de :

60 dans l'essai N° 2,

65 dans l'essai N° 3.

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie est de 262-264, l'indice d'acétyle correspond à un poids moléculaire de 267.

Quant au carbure, l'essai N° 2 en a donné 1,6 g et le suivant 2,1 g.

L'indice d'iode de l'alcool montre qu'on est en présence d'un mélange contenant environ 2/3 d'alcool isologue déshydrogéné. (En effet, l'indice de l'alcool en C¹⁸ mono-

insaturé serait de $\frac{254 \times 100}{268} = 94$).

L'emploi de l'anhydride stéarique augmente donc la teneur en cire, ou en alcool, mais non celle en acide déshydrogéné.

Conclusion

J'avais entrepris ces recherches afin de préparer les acides non saturés en n'employant qu'une faible quantité d'acides saturés correspondants, produits coûteux et difficiles à obtenir purs.

Les diverses modifications que je viens d'exposer ne m'ont permis en aucun cas d'augmenter le rendement en acide éthylénique. Néanmoins, le Ni de Raney permet d'en obtenir des quantités suffisantes pour déterminer la place de la double liaison dans la chaîne, but essentiel de ce travail. C'est pourquoi j'ai continué à utiliser ce même catalyseur pour déshydrogéner d'autres acides gras dans les mêmes conditions.

CHAPITRE QUATRIEME

DESHYDROGENATION DES ACIDES LAURIQUE ET PALMITIQUE

Afin de savoir si la déshydrogénation s'effectue toujours à la même place, ou si, au contraire, la double liaison se déplace quand la longueur de la chaîne varie, j'ai essayé de déshydrogéner deux autres acides plus courts que l'acide en C^{18} . J'ai choisi les acides en C^{12} et en C^{16} , les seuls que j'ai pu me procurer sans trop de difficulté.

J'ai donc reproduit avec ces acides les mêmes essais qu'avec celui en C^{18} . Dans les pages qui suivent, je me bornerai à rassembler les résultats obtenus, sans décrire en détail le mode opératoire, que je rappelle succinctement.

1. Mise du catalyseur sous acide gras.
2. Chauffage de l'appareil (fioule conique rodée) permettant les prélèvements.
3. Analyse des gaz dégagés.
4. Séparation du catalyseur par extraction au soxhlet (benzine).
5. Ebullition avec eau acidulée (destruction des sels de Ni).
6. Distillation du solvant. Indice du produit brut.
7. Distillation dans le vide.
8. Séparation des carbures, alcools, acides (par sels de Na dans l'éther).
9. Indices nets de ces acides.
10. Saponification du résidu de l'opération n° 7.
11. Caractérisation de l'insaponifiable.
12. Indice de brome des carbures.

ACIDE LAURIQUE

PRÉPARATION :

J'ai utilisé un produit commercial fondant à 40°. Après une cristallisation dans l'alcool, j'ai eu un acide laurique pratiquement pur :

Indice d'iode : 0,1.

Poids moléculaire : 200,5.

Point de fusion : 43°.

COURBES DES INDICES BRUTS :

Elles ont la même allure que celles données par l'acide stéarique.

Il faut un temps plus long pour atteindre le palier, qui, d'ailleurs, est moins élevé :

à 220°, en 200 heures : $i = 16$

à 230°, en 200 heures : $i = 20$

à 250°, en 150 heures : $i = 24$

ETUDE DES GAZ :

Elle permet de tracer des courbes en branche de parabole analogues à celles obtenues avec l'acide stéarique (p. 60). Au début, pendant les 20 premières heures de chauffage, le volume gazeux croît rapidement, puis tend vers une limite atteinte :

en 100 heures à 250° : 3.800 cm³

en 150 heures à 230° : 3.000 cm³

en 200 heures à 220° : 2.000 cm³

L'analyse des gaz à la burette de Bunte ne donne jamais d'absorption par l'eau de brome : pas de carbures éthyléniques avant 260°.

à 210-220°, on recueille 1/5 de CO² pour 4/5 de CO

à 220-230°, on recueille 1/3 de CO² pour 2/3 de CO

à 240-250°, on recueille 1/2 de CO² pour 1/2 de CO

Comme pour l'acide stéarique, la décarboxylation augmente donc avec la température.

INDICE DE L'ACIDE :

Après traitement à l'éther (formation du sel de Na insoluble), l'acide laurique obtenu a un indice d'iode compris entre 1,5 et 2,5 selon les conditions de l'expérience, valeur légèrement inférieure à celle que donne l'acide stéarique.

Ce fait peut provenir de deux causes : ou bien l'acide en C^{12} est plus difficile à déshydrogéner que l'acide en C^{18} , ou bien l'acide non saturé en C^{12} se détruit plus facilement que celui en C^{18} .

BILAN PONDÉRAL :

A titre de comparaison avec l'acide stéarique, je donnerai les résultats (moyenne de 4 essais) obtenus à partir de 50 g d'acide laurique, chauffés pendant 200 h. à 230° avec 8 g de Ni de Raney.

Après extraction au soxhlet pour séparer le catalyseur, la distillation dans le vide sous 15-18 mm donne les résultats suivants :

1 ^{re} fraction, 100-130°	10 g
2 ^e fraction, 130-180°	3 g
3 ^e fraction, 180-230°	16 g
Résidu non distillé	20 g

Le premier tube contient des carbures, le troisième des acides presque purs. La fraction intermédiaire est un mélange des deux. Après séparation des carbures, analyse du résidu, le bilan s'établit comme suit :

Gaz	1 g
Carbures	11 g
Acides libres	18 g
Acides (sels de Ni)	11 g
Cire	3 g
Cétone	6 g

Les carbures contiennent 68 % de produits éthyléniques, les acides libres 3 %, les acides sous forme de Ni, 4 %.

Le poids moléculaire des acides, déterminé par dosage avec une soude alcoolique N/20, est de 199,5-200. Le mélange ne contient donc que des acides en C_{12} .

ACIDE PALMITIQUE

PRÉPARATION :

J'ai préparé l'acide palmitique pur à partir d'une huile de palme brute ⁽¹⁴⁾.

Dans une grande capsule émaillée, on fond 55 g d'huile de palme ; on ajoute 50 cm³ d'alcool et, lentement, 200 cm³ NaOH 10 N, en brassant la masse avec une grande spatule. Puis on chauffe doucement sans cesser de gratter les parois de la capsule pour éviter l'adhérence et la carbonisation du savon. Peu à peu, la masse se sèche ; au bout d'une heure et demie, elle a pris l'aspect de la sciure de bois. On arrête alors le chauffage, et l'on fait tomber le savon chaud dans 3 litres d'eau bouillante : la dissolution est ainsi très rapide. On verse lentement dans la solution 220 cm³ d'acide sulfurique étendus à 500 cm³. Les acides gras sont libérés au bout d'une heure d'ébullition et forment à la surface une couche huileuse. On aspire la phase aqueuse, et on la remplace par une égale quantité d'eau distillée que l'on porte à ébullition. On lave ainsi les acides gras jusqu'à neutralité des eaux de lavage, ce qui exige 3 ou 4 opérations, avec 2 l d'eau chaque fois.

Pour séparer l'acide palmitique des autres acides gras, j'ai procédé par distillation fractionnée dans le vide (élimination de l'acide stéarique) puis à des cristallisations dans l'alcool (élimination des acides non saturés).

5 kg d'huile de palme ainsi traités m'ont donné directement 500 g d'acide palmitique pur. Un nouveau traitement des résidus permet de récupérer encore une partie importante de l'acide, mais d'une pureté bien moins grande.

(14) Composition moyenne de l'huile de palme, d'après Ubbelohde [42] :

Acide myristique : 1 %. Acide palmitique : 35-45 %. Acide Stéarique : 5 %. Acide oléique : 45-50 %. Acide linoléique : 5-10 %.

Poids moléculaire : 254.
Indice d'iode : inférieur à 0,1.
Point de fusion 60, 8-61°.

Résultats

Je ne les reproduirai pas dans tous leurs détails. Ils sont très voisins de ceux obtenus avec l'acide stéarique.

Courbes des indices bruts : les mêmes, avec des paliers légèrement inférieurs, de 1 à 2 unités.

Indices nets : les mêmes : i varie entre 2 et 2,5.

Courbes des volumes gazeux : même allure que pour l'acide en C^{18} , avec le palier obtenu plus rapidement (en 100 h. à 230°).

BILAN PONDÉRAL :

La distillation de 50 g d'acide palmitique après une opération de 200 h. à 230°, et extraction du catalyseur, a donné, sous un vide de 10 à 12 mm :

Fraction 1 : 120-130° : 7 g (liquide)

Fraction 2 : 130-140° : 8 g (liquide)

Fraction 3 : 140-190° : 2 g (pâteux)

Fraction 4 : 190-220° : 15 g (solide)

Résidu non distillé : 16 g

Après la succession des opérations ordinaires, le bilan s'établit ainsi :

Produits gazeux	2 g
Carbures	15,5 g
Acides	17,5 g
Cire	4 g
Cétone	6 g
Sels de Ni	5 g

Les carbures contiennent 65 % de produits non saturés (indice de Br). Les acides n'en contiennent que 3 %. L'alcool obtenu par saponification des cires a un indice d'iode de 66, il contient donc 63 % d'isologue non saturé.

J'ai neutralisé avec une soude titrée un poids connu des

acides obtenus. J'ai ainsi vérifié que leur poids moléculaire est toujours très voisin de 255-256 ; il s'agit donc bien d'acides en C_{16} .

La comparaison des résultats obtenus dans l'action du Ni de Raney sur les acides laurique, palmitique et stéarique ne révèle que des différences quantitatives insignifiantes. Ce catalyseur se comporte donc vis-à-vis de ces trois acides de façon pratiquement identique.

L'ensemble des résultats exposés au cours de cette 2^e partie va nous permettre, en conclusion, d'expliquer avec plus de certitude le mécanisme de cette réaction.

CONCLUSION SUR LA DESHYDROGENATION

I. — SA DIFFICULTÉ :

L'étude des travaux antérieurs (p. 11 à 15) nous a montré qu'on ne pouvait pas conclure avec certitude à la déshydrogénation des huiles sous l'action des catalyseurs métalliques, et qu'on n'avait pas réussi à déshydrogéner les acides gras. Mes essais ont montré que :

- en phase gazeuse, même en présence d'un accepteur gazeux, il n'y a pas de déshydrogénation, ainsi que Suzuki et Kurita l'ont constaté ;

- en phase liquide, la déshydrogénation est très lente, gênée par des réactions secondaires, nullement favorisée par l'emploi d'accepteurs solides ou gazeux.

On pourrait évidemment envisager d'autres modalités (par exemple un passage très court de la vapeur acide sur un catalyseur à haute température, l'emploi d'accepteurs liquides, et surtout d'autres catalyseurs) ; leur étude n'entre pas dans le cadre de ce travail ; je cherchais à obtenir simplement dans les conditions les plus douces de déshydrogénation, un acide mono-insaturé par perte des deux H les moins liés aux C correspondants.

II. — SON MÉCANISME :

Dans le cas du Ni de Rancy, j'ai montré (Ch. II) que la réaction donne naissance à plusieurs produits. Voici comment on peut expliquer leur formation et le mécanisme de l'action du Ni sur l'acide gras, puis sur son anhydride et sur ses esters.

A. — *Cas de l'acide gras*

a) Le Ni de Raney déshydrogène l'acide saturé :



J'ai recueilli ainsi de 4 à 6 % de l'acide initial sous forme d'isologue non-saturé, que j'ai isolé (cf. p. 111).

b) Les atomes d'H (libérés par la réaction précédente et les suivantes), fixés par le catalyseur, réduisent le carboxyle des acides saturés ou non qui *jouent* en définitive le rôle d'accepteur :



En fait, je n'ai jamais pu, à l'aide des procédés analytiques usuels, doser l'aldéhyde. J'ai seulement constaté sa présence au moyen du réactif de Schiff ; par contre, nous avons vu (p. 73) que l'alcool se forme en quantité notable. Cette réduction de l'acide en alcool, à ma connaissance, n'a jamais été obtenue qu'à haute température et sous des pressions très élevées. Ici, elle est très facile.

c) Une faible partie de l'alcool formé est bloqué à l'état d'ester :



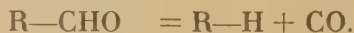
En queue de distillation, j'ai toujours trouvé, sous forme de cire, environ 10 à 15 % de l'acide initial (cf. p. 75). Les essais à l'anhydride stéarique confirment ce mécanisme (cf. infra).

d) L'aldéhyde, s'il s'en forme intermédiairement, comme tout permet de le supposer, est aussitôt détruit :



ce qui explique qu'on ne le trouve pas en quantité appréciable.

L'alcool peut aussi, mais plus difficilement, subir une dégradation analogue :



Palfrey [26] a montré la réalité de ce mécanisme dans le cas de l'alcool dodécylique. D'autres travaux sur la déshydrogénation des alcools par le Ni de Raney à la pression atmosphérique confirment mon hypothèse [27] [29] [19].

e) Une fraction toujours faible de l'acide saturé se retrouve sous forme de stéarone, dont l'origine ne présente pas de difficulté ; Hébert l'a signalée dès 1903 [4] :



f) Dès son mélange au catalyseur, à la température du bain-marie, et surtout au cours de l'opération, l'acide saturé réagit sur une partie du Ni de Raney :



On retrouve, à la fin, plus du quart de l'acide initial sous forme de sel de Nickel (cf. p. 75).

g) Enfin, une fraction de l'acide ou de ses sels se décompose :



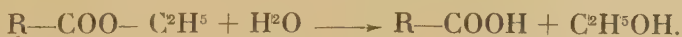
Au-dessous de 240°, cette décarboxylation, à vrai dire, n'est pas considérable, comme le montre la teneur des gaz en CO² (p. 62).

h) Les carbures non saturés, qui se forment en quantité importante (p. 68), proviennent des réactions citées aux § d et g, à partir de l'alcool et de l'acide non saturés.

B. — Cas de l'ester éthylique

Les seules différences avec le cas précédent sont les suivantes :

a) L'eau adsorbée par le catalyseur ou produite par la réaction (cf. supra, b et c), hydrolyse peu à peu l'ester et régénère l'acide et l'alcool éthylique :



Cet alcool, le Ni le transforme en éthylène, dont on trouve jusqu'à 7 % dans les gaz dégagés.

Quant à l'acide, il agit immédiatement sur le Ni, pour donner un sel que l'on retrouve à la fin de l'opération (p. 71).

b). L'hydrogène activé contenu dans le catalyseur agit facilement sur la fonction ester en donnant deux alcools :

$$R-COO-C^2H^5 + 4 H \longrightarrow R-CH^2OH + C^2H^5OH. \quad [23].$$

c) Mais ici (différence avec le cas de l'acide), l'alcool gras n'est plus bloqué à l'état de cire, puisque la masse ne contient plus d'acide libre. Dès lors, il se décompose d'une façon continue.

Ceci explique pourquoi le volume gazeux dégagé ne cesse de croître et de s'enrichir en CO, tant que dure l'expérience.

C. — Cas de l'anhydride.

L'anhydride donne lieu au même mécanisme que l'acide. Mais à l'inverse du cas précédent, l'alcool est bloqué dès sa formation. Aussi en retrouve-t-on à l'état de cire (p. 88).

D. — Origine des carbures

Dans tous ces essais de déshydrogénation à basse température, les gaz recueillis contiennent du CO² en faible proportion et surtout du CO. En même temps que ces gaz, des carbures se sont produits : ils résultent donc surtout de la dégradation par le Ni de Raney de l'aldéhyde intermédiaire formé et de l'alcool, saturé ou non (§ d et g, p. 83 et 84).

D'autre part, la prédominance de l'alcool non saturé dans l'alcool libre et dans la cire (p. 72 et 88) indique que le carboxyle de l'acide éthylénique est réduit sélectivement en aldéhyde et en alcool. Il doit donc se former surtout des carbures non saturés, dont la double liaison doit occuper une place correspondant exactement à celle des acides éthyléniques : c'est bien là, en effet, ce que j'ai constaté (p. 121 à 128).

Il est évident que les carbures éthyléniques pourraient se former aux dépens de l'alcool saturé par décarboxylation et déshydrogénation ; mais alors le carbure obtenu serait déshydrogéné en position alpha [34], l'isomérisation en position bêta ne pouvant se produire que vers 500-600°. Or, j'ai opéré à 230° et n'ai obtenu que des carbures déshydrogénés en bêta ou gamma. Le carbure non saturé provient donc certainement de l'acide non saturé par l'intermédiaire de l'aldéhyde ou de l'alcool.

La faiblesse du rendement en acide éthylénique se comprend aisément, puisque cet acide est en grande partie transformé et dégradé au cours de la réaction.

III. — LE RÔLE DU CATALYSEUR :

On peut ainsi concevoir les modes d'action du catalyseur :

Finement divisé, possédant de nombreux replis aux centres actifs rapprochés, le Ni de Raney fixe, sans doute par le carboxyle, la molécule d'acide gras. Si la configuration du grain de catalyseur permet à la chaîne ainsi bloquée de rencontrer un autre centre actif au voisinage de la zone de moindre affinité de la chaîne, l'acide saturé perd 2 H que le métal adsorbe. L'acide non saturé ainsi formé peut alors :

— soit quitter le catalyseur et diffuser dans la masse liquide, où on le retrouvera à la fin de l'opération ;

— ou bien (c'est le cas le plus fréquent), rester fixé par un centre actif du catalyseur ⁽¹⁵⁾ dont il diminue ainsi l'activité en réduisant les chances de fixation pour les autres molécules, jusqu'au moment où les circonstances permettront aux H absorbés de rencontrer le carboxyle au voisinage d'un centre actif. La réduction s'opère, et l'acide devient aldéhyde puis, éventuellement, alcool.

Il arrivera ainsi que l'hydrogène provenant de la deshy-

(15) On sait, en effet, l'affinité du Ni de Raney pour les doubles liaisons [20].

drogénation d'une molécule rencontrera et réduira le carboxyle de cette même molécule. Ce sera le cas le plus fréquent, car l'H n'aura à parcourir qu'une distance très courte. Il en résultera la formation sélective d'alcool et de carbure non saturés.

Le carboxyle se comporte ainsi comme un accepteur privilégié, et cela explique le peu de succès de ces tentatives avec un accepteur gazeux (éthylène) ou solide (NiO) que l'H ne peut atteindre avant de réagir sur l'acide.

Ce mécanisme se trouve confirmé par les expériences avec agitation du catalyseur. Dans ce cas, pas d'indice d'iode, pas de dégagement gazeux même à 240°. Le mouvement du métal, s'il ne peut entraver son activité déshydrogénante, favorise les rencontres entre acide non-saturé et catalyseur chargé d'H activé ; la réhydrogénation se produit aussitôt : plus d'alcool, plus de carbure ni de CO. La production de ces trois corps semble donc bien liée à celle de l'acide éthylénique.

Mes essais rapides pour soustraire les acides éthyléniques à une destruction ultérieure n'ont pas abouti ; ils se situent d'ailleurs en marge de ce travail. Le champ reste donc libre à d'autres tentatives ; le problème pourrait peut-être trouver une solution dans l'emploi de catalyseurs plus complexes que le Ni de Raney.

TROISIEME PARTIE

**LOCALISATION DANS LA CHAÎNE
DE LA LIAISON ETHYLENIQUE**

Pour déterminer avec certitude la place de la double liaison dans une chaîne carbonée, il est indispensable d'opérer sur le produit éthylénique pur. Or, après l'action du Ni de Raney sur les acides gras, la faible quantité d'acide qui a été déshydrogénée se trouve, comme je viens de le montrer, mélangée avec l'acide saturé initial et avec d'autres produits de la réaction. Il faut donc séparer l'acide déshydrogéné.

Cette troisième partie comprendra 3 chapitres.

Dans le Chapitre I^{er}, j'exposerai la méthode par laquelle j'ai pu, en partant des trois acides gras étudiés, obtenir à l'état pur les acides non saturés.

Dans le Chapitre II, pour éviter des répétitions inutiles, j'indiquerai la méthode générale que j'ai employée pour localiser la double liaison dans les acides et carbures éthyléniques.

Dans le Chapitre III enfin, j'exposerai les résultats que j'ai obtenus en appliquant ces techniques aux acides stéarique, palmitique et laurique.

CHAPITRE PREMIER

SEPARATION DE L'ACIDE DESHYDROGENE

Le produit brut de la réaction de déshydrogénation, nous venons de le voir, est un mélange d'acides saturés ou non, et de produits non acides (Ni, carbures, alcool, cires). Pour séparer l'acide déshydrogéné, j'ai procédé en deux étapes :

— dans la première j'ai séparé l'ensemble des acides gras des produits non acides ;

— dans la deuxième, j'ai séparé l'acide déshydrogéné de l'acide gras saturé.

1^{re} ETAPE : ELIMINATION DES PRODUITS NON ACIDES

I. — Elimination du nickel métallique

Le produit brut de la réaction, pris en masse avec le catalyseur au fond de l'erlenmeyer, est brisé avec un agitateur, puis extrait par le benzène au soxhlet. Le traitement de 50 g de mélange doit durer 4 à 6 heures suivant l'acide. On obtient ainsi la totalité des matières organiques, y compris les sels de Ni.

II. — Régénération des sels de Ni des acides gras

Quoique peu solubles dans le benzène, les sels de Ni sont passés en solution et souillent la matière organique.

Pour les décomposer, on met dans un ballon de 2 litres la solution benzénique (300 cm³), environ un demi-litre d'eau, 30 cm³ d'acide chlorhydrique, puis on adapte au ballon un réfrigérant à reflux. Déjà, à froid, la simple agitation du mélange suffit pour décolorer la couche benzénique, primitivement verte. Après une heure ou deux d'ébullition, tout le Ni est passé à l'état de chlorure. On décante, on lave à l'eau, on distille le benzène : il reste une masse d'un blanc jaunâtre contenant acides, carbures, alcools, cire.

III. — Obtention des acides gras

Carbures, alcools, cire sont solubles dans l'éther froid, mais les sels de Na des acides gras ne le sont pas. J'ai mis à profit cette insolubilité pour isoler les acides sous forme de sel de Na.

En chauffant avec de l'eau acidulée les sels de Na ainsi séparés, on libère les acides gras ; on les lave jusqu'à neutralité des eaux de lavage. On n'a plus qu'à séparer l'acide éthylénique de l'acide saturé.

II^e ETAPE : SEPARATION DES DEUX ACIDES

I. — Essai à l'acétate mercurique

On sait que l'acétate mercurique se fixe sur les doubles liaisons (Bertram) [39].

Pour obtenir le complexe mercuriel, on dissout 5 g. de mélange des deux acides à séparer dans une solution contenant 15 g. d'acétate dissous dans 20 cm³ d'alcool méthylique et 5 cm³ d'acide acétique glacial. On chauffe 15 minutes au bain-marie et, après un repos de 24 heures, on essore.

L'acide éthylénique donne le composé suivant qui est soluble :



L'essorage sépare l'acide saturé cristallisé ; du filtrat, on libère par ébullition avec HCl, l'acide non saturé.

Ce procédé ne m'a pas donné des résultats satisfaisants : Il y a trop peu d'acide non saturé dans le mélange pour qu'on puisse le séparer à l'état pur. La cristallisation de l'acide saturé retient le complexe mercuriel ; et le rendement de la séparation est très mauvais.

II. — Essai de bromuration

Les points d'ébullition de l'acide gras saturé et l'acide insaturé sont trop voisins pour qu'on puisse songer à séparer ces deux acides par distillation. Par contre, il est facile de séparer les acides saturés des acides isologues dibromés, car leurs points d'ébullition sont très différents. En opérant dans un vide très poussé, l'acide saturé distille à basse température sans que les dérivés bromés se décomposent [40].

1. BROMURATION. — On dissout 5 g de mélange dans 400 cm³ de CCl⁴. Puis on ajoute à froid un léger excès d'une solution environ N/10 de Br dans CCl⁴. Au début, la solution se décolore, puis elle prend une teinte orange qu'elle garde. Après agitation, on laisse reposer une heure. Puis on élimine l'excès de brome à froid par passage d'un courant d'air dans la solution (vide de la trompe à eau). Enfin, on distille le CCl⁴ sous vide (20 mm/Hg). Par refroidissement l'acide saturé et son dérivé dibromé cristallisent en formant une masse brune.

2. DISTILLATION. — Le dérivé dibromé n'est pas très stable à température élevée ; aussi ai-je distillé l'acide saturé à la plus basse température possible, donc sous un vide très poussé. A cet effet, j'ai utilisé une pompe à palettes

qui donne une pression résiduelle de 1 mm de Hg ; elle est protégée par un dessiccateur à potasse en pastilles ; cette pompe amorce une trompe à vapeur de mercure du type trompe-à-eau, qui aspire directement dans l'appareil à distiller. Avec ce montage simple, j'ai obtenu des pressions inférieures à 0,1 mm de Hg.

Dans une première opération, je distille la plus grande partie de l'acide saturé. Puis je transvase la fraction non distillée dans un tout petit ballon ⁽¹⁶⁾ et je pousse la deuxième distillation jusqu'à élimination aussi complète que possible de l'acide initial saturé.

D'après les tables numériques, les points d'ébullition des acides gras sous une pression de 0,25 mm/Hg sont :

pour l'acide stéarique	160°
pour l'acide palmitique	140°
pour l'acide laurique	110°

J'ai distillé, dans la 2^e opération, le mélange d'iode saturé et de dérivé bromé sous 0,1 mm Hg jusqu'à :

200-210° pour l'acide stéarique,
180-190° pour l'acide palmitique,
160-170° pour l'acide laurique.

3. DÉBROMURATION. — J'ai adapté une méthode utilisée pour la débromuration de l'hexabromure de l'huile de lin [38]. Il suffit de chauffer au bain-marie pendant deux heures avec réfrigérant à reflux dans un ballon de 200 cm³:

60 cm ³ d'alcool à 95° ;
5 g de dibromé ;
2,5 g de Zn en poudre.

Une partie de l'acide s'estérifie, l'autre donne un sel de Zn. Le Br passe sous forme de ZnBr² et la double liaison est régénérée.

Par filtration on sépare le Zn en excès ; on lave le filtre avec de l'alcool chaud pour récupérer tout le produit.

(16) Quand on arrête la distillation, le ballon à distiller renferme, outre le liquide résiduel, de l'acide saturé à l'état de vapeur qui se condense par refroidissement. L'emploi d'un tout petit ballon réduit au minimum cette quantité d'acide saturé que l'on ne peut éliminer.

On distille au bain-marie une partie de l'alcool et on ajoute 50 g d'eau. L'ester éthylique et le sel de Zn précipitent, le ZnBr^2 se dissout dans l'eau. On ajoute 10 cm³ de SO^4H^2 2 N, à chaud, et on agite ; le sel de Zn est détruit, et l'acide gras vient avec l'ester flotter à la surface. On les sépare de la couche aqueuse, on saponifie le mélange par KOH alcoolique. On libère les acides gras de leur sel de potassium par ébullition avec de l'eau acidulée. On extrait à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 , on filtre. Après distillation de l'éther, il reste de l'acide insaturé pur.

Avant la débromuration, j'ai dosé le brome du dérivé bromé par la méthode de Carius. Après débromuration, j'ai déterminé l'indice d'iode du produit éthylénique obtenu. La concordance des deux résultats permet d'affirmer dans chaque cas qu'on est en présence d'un acide monoéthylénique.

Dans les trois cas étudiés, les acides non saturés se présentent sous la forme de solides blancs cristallisés. Ne disposant pas de ces acides en quantité suffisante, je n'ai pu les purifier complètement. Les produits obtenus contiennent donc encore quelques traces d'acides isologues saturés. Donner les points de fusion de ces produits n'aurait aucun sens ; je m'en abstiendrai donc.

(La même remarque s'applique aux dérivés bromés isolés précédemment.)

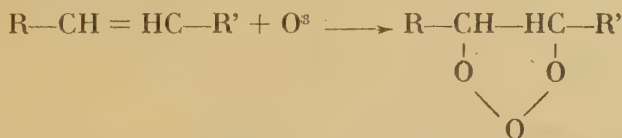
CHAPITRE SECOND

RUPTURE DE LA DOUBLE LIAISON

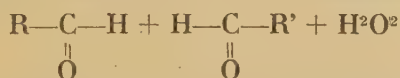
Pour déterminer la place de la double liaison dans la chaîne, j'ai utilisé une méthode classique : on coupe la molécule entre les deux atomes de carbone de la liaison éthylénique ; de la longueur des fragments, on déduit aisément la place qu'occupait la double liaison avant la rupture.

On peut faire cette coupure par oxydation permanganique au sein de l'acétone. Mais, quand on opère sur de petites quantités d'acide, cette méthode est peu pratique. De plus, au dire de certains auteurs, le chauffage en présence de MnO_4K risque, en donnant lieu à des isomérisations, de priver de sens les conclusions. C'est pourquoi j'ai préféré un agent d'oxydation ne présentant pas cet inconvénient : l'ozone.

On sait que l'ozone se fixe sur les doubles liaisons en donnant un ozonide instable :



que l'eau détruit facilement. La double liaison est rompue, et, en se coupant, la molécule donne deux aldéhydes :



oxydés à leur tour (par l'eau oxygénée par exemple), ces aldéhydes donnent les acides correspondants.

Dès lors, la méthode d'analyse comprendra les étapes suivantes :

1. Formation de l'ozonide.
2. Destruction de l'ozonide par l'eau.
3. Oxydation des aldéhydes par H^2O^2 .
4. Caractérisation des deux acides.

Dans le cas des carbures, on trouvera 2 mono-acides.

Dans le cas des acides, on trouvera 1 mono et 1 di-acide.

APPAREIL :

J'ai construit un ozoniseur, type Berthelot, de grandes dimensions (Hauteur : 60 cm, diamètre : 8 cm) plongeant entièrement dans un mélange de glace et de sel à -10° . L'oxygène pur est fourni par une bombe munie d'un robinet à pointeau. Il est séché par passage dans un barboteur à acide sulfurique pur, qui sert aussi de compte-bulles. Avec un débit de 1/2 litre par minute, le rendement dépasse 2 % en Ozone.

OPÉRATION :

On ozonise nécessairement au sein d'un liquide dont le choix est très important. Ce solvant en effet, doit être facile à éliminer complètement (sinon les traces restantes fausseraient les analyses) et il ne doit pas donner naissance à des produits acides pouvant être confondus avec ceux fournis par l'ozonisation ; les acides sont donc pros crits pour cet usage.

J'ai procédé à des essais avec le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Tous deux donnant d'excellents résultats, j'ai choisi le plus facile à éliminer, le plus volatil : le chloroforme.

J'ai conduit mes expériences sur 2 à 3 g d'acide ou de carbure, dissous dans 15 cm³ de $CHCl^3$, dans un tube à essais maintenu à 0° . Le courant d'oxygène ozonisé arrivait au fond du tube et brassait ainsi la masse. Au dé-

but, l'ozone est absorbé intégralement. Peu à peu, on perçoit son odeur ; au bout de trois heures, l'acide éthylénique est entièrement transformé en ozonide.

TRAITEMENT DE L'OZONIDE :

On verse la solution chloroformée d'ozonide dans un ballon de 200 cm³ que l'on porte au bain-marie.

Le passage dans le mélange d'un léger courant d'air élimine complètement le solvant en quelques minutes.

On ajoute alors 10 cm³ d'eau distillée, et on maintient le mélange au bain-marie à 100° pendant 4 heures pour détruire complètement l'ozonide. Comme l'hydrolyse peut produire des aldéhydes ou acides courts volatils, il importe de munir le ballon d'un bon réfrigérant à reflux.

Sans arrêter l'opération, on ajoute alors 10 cm³ d'eau oxygénée pure à 40 volumes ou 20 cm³ d'une solution à 20 volumes, jusqu'à disparition, si possible, de l'odeur aldéhydique, ce qui exige encore 3 ou 4 heures de chauffage à 100° ⁽¹⁷⁾.

Le ballon contient alors :

1) Deux acides, que j'appellerai dorénavant « l'acide long » et « l'acide court » (la rupture, on va le voir, ne se produit pas au milieu de la chaîne) ;

2) L'excès d'eau oxygénée et d'eau distillée ;

3) Eventuellement, des aldéhydes non oxydés.

Il reste à séparer les deux acides et à les caractériser. J'exposerai d'abord la méthode que j'ai employée dans le cas des carbures, puis les modifications que j'ai dû faire subir à cette méthode pour l'appliquer au cas des acides.

(17) L'eau oxygénée commerciale concentrée est, en général, stabilisée par un acide fixe (phosphorique par exemple), susceptible de gêner les dosages ultérieurs. J'ai cependant utilisé ce produit pour l'oxydation des aldéhydes provenant de la coupure des carbures : l'expérience m'a montré qu'on pouvait séparer de l'acide phosphorique les monoacides produits.

Pour oxyder les aldéhydes et aldéhydes-acides donnés par les acides gras, j'ai employé une eau oxygénée à 20 vol. non stabilisée.

I. — CAS DES CARBURES

Séparation des deux monoacides

Rappelons d'abord que le carbure soumis à l'ozonisation est un mélange de carbures en C^{n-1} (saturé et non saturé) provenant d'un acide en C^n . Comme je l'ai indiqué (p. 68), j'ai purifié ce mélange en le distillant, puis je l'ai débarrassé de toute acidité par neutralisation et filtration des sels de soude en solution étherée (p. 69).

Le filtrat est lavé 2 ou 3 fois à l'eau. Après évaporation de l'éther, il ne reste que des carbures ; je les ai rectifiés à nouveau, puis traités à l'ozone. Après hydrolyse de l'ozonide et oxydation, le ballon contient une couche huileuse à la surface et une couche aqueuse : on les sépare par décantation. La couche aqueuse contient en principe l'acide court. Pour extraire les traces d'acide long et de carbure saturé émulsionnés dans l'eau, j'ai lavé cette couche aqueuse 2 ou 3 fois avec 20 cm³ d'éther *neutre* que j'ai joint à la phase huileuse. Celle-ci à son tour, contient certainement le carbure saturé et, en principe, l'acide long. Pour en éliminer toute trace d'acide court, je l'ai lavée 3 fois avec 20 cm³ d'eau distillée.

a) TRAITEMENT DE LA COUCHE AQUEUSE :

La couche aqueuse renferme, en plus de l'acide court, la petite quantité d'acide fixe apportée par l'eau oxygénée. Je m'en suis débarrassé en entraînant l'acide court à la vapeur. J'ai suivi l'entraînement par neutralisation du distillat à la soude en présence de phtaléine, jusqu'à obtention des 3/4 de l'acide court. Soit n le nombre de cm³ de soude de titre t nécessaires. J'ai entraîné :

$$N = \frac{n.t}{1.000} \text{ mol. d'acide court.}$$

J'ai concentré la solution saline en faisant évaporer au bain-marie la majeure partie de l'eau d'entraînement ; je

l'ai versée dans une capsule, tarée au préalable à poids constant avec un petit agitateur. Enfin, je l'ai chauffée à siccité, d'abord au bain-marie, puis à l'étuve à 130° jusqu'à poids constant ; de temps en temps j'ai brisé le sel avec l'agitateur pour faciliter le départ de l'humidité.

Soit p le poids en grammes du sel de sodium obtenu. Le poids moléculaire du sel de sodium de l'acide court est :

$\frac{p}{N}$. Ce calcul donne une première identification de l'acide

court. J'ai ensuite calciné un poids connu de ce sel : le poids de CO_3Na^2 résiduel m'a permis une nouvelle détermination. J'ai enfin caractérisé les acides courts par leur point de fusion.

b) TRAITEMENT DE LA COUCHE HUILEUSE :

La couche huileuse, décantée, lavée, en solution éthérée, est additionnée de 150 cm³ d'alcool éthylique neutre, puis neutralisée exactement par NaOH alcoolique titrée, en agitant fortement ; il se forme ainsi le sel de l'acide long. Il reste à le débarrasser du carbure saturé. Pour cela, on distille l'alcool et l'éther, et l'on reprend le savon par l'eau dans laquelle il se dissout. Le carbure saturé, insoluble dans l'eau, en est extrait à l'éther par plusieurs lavages soignés. On fait évaporer alors les 9/10 de l'eau dans une capsule au bain-marie. Puis comme dans le cas précédent, on verse la solution saline concentrée dans une capsule tarée à poids constant. On chauffe le sel à siccité, d'abord au bain-marie, puis sous vide à 130°.

Si les N molécules de sel pèsent p grammes à poids constant, le poids moléculaire du sel de l'acide long est

encore : $\frac{p}{N}$.

II. — CAS DES ACIDES

a) COUCHE AQUEUSE :

Elle contient normalement un diacide. Comme les diacides ne sont pas entraînaables à la vapeur, j'ai oxydé l'ozonide, après hydrolyse, avec une eau oxygénée dépourvue de stabilisant acide, qui fausserait le dosage ultérieur (cf. p. 115, note 17).

J'ai neutralisé exactement cette solution avec une soude alcoolique titrée. J'ai pesé exactement le sel de sodium obtenu, j'en ai déduit son poids moléculaire.

J'ai confirmé cette indication par calcination de 0,2 g environ de sel de soude et pesée du CO_3Na^2 résiduel.

Enfin, j'ai déterminé le point de fusion du diacide. Pour obtenir ce produit pur, j'ai dissous son sel de sodium dans le minimum d'eau possible, puis j'ai déplacé l'acide en versant dans la solution la quantité équivalente de NO^3H concentré, calculée à l'avance. Le diacide, peu soluble dans l'eau froide, cristallise. Je l'ai purifié par 3 ou 4 cristallisations dans l'eau.

b) COUCHE HUILEUSE :

Pour traiter cette couche huileuse d'acides, j'ai procédé de la manière déjà décrite à propos de la couche huileuse des carbures.

J'ai déterminé le poids moléculaire du sel de sodium, comme je l'ai indiqué p. 117, § b.

Confirmation des résultats

Pour confirmer ces identifications, j'ai formé un dérivé des acides longs dont le point de fusion soit caractéristique. Je n'ai pas choisi les esters phénacylés, j'ai préféré les anilides, dont les points de fusion varient beaucoup

plus quand on passe d'un acide à son homologue supérieur.

ANILIDES DES ACIDES LONGS.

Préparation et caractérisation :

1. Pour obtenir l'acide gras nécessaire, j'ai chauffé son sel de sodium (obtenu de la façon indiquée plus haut), au bain-marie avec de l'eau acidulée. L'acide déplacé forme une couche huileuse, que l'on extrait à l'éther, lave, sèche et sépare du solvant.

Dans un tube à essai, j'ai ajouté lentement à 1 g d'acide 2 g de SOCl_2 , en agitant dans un mélange réfrigérant afin d'éviter une élévation trop brutale de température. Puis j'ai maintenu le tube pendant 10 minutes au bain-marie avec réfrigérant à reflux afin d'obtenir la chloruration complète de l'acide. Après addition d'un léger excès de SOCl_2 et 5 minutes d'ébullition, j'ai éliminé le chlorure de thionyle en excédent par passage d'un courant d'air sec sous le vide de la trompe-à-eau.

2. Le chlorure d'acide obtenu, on le verse lentement dans 2 g d'aniline en agitant et refroidissant le tube dans la glace. L'anilide se prend en masse. On ajoute 1 g d'aniline, et on porte au bain-marie pendant quelques minutes.

3. Pour éliminer l'excès d'aniline, on ajoute 10 cm^3 d' HCl 4N. Le chlorhydrate d'aniline se dissout dans l'eau et l'anilide vient former une croûte solide à la surface. On décante la solution de chlorhydrate, on lave à nouveau 3 fois, d'abord avec de l'eau faiblement acidulée, puis avec une eau alcaline afin d'éliminer, le cas échéant, les traces d'acide libre ; on lave enfin 3 fois à l'eau distillée.

4. Pour purifier l'anilide, on le dissout à chaud dans 4 à 5 cm^3 d'alcool à 95° (anilides des acides en C^{12} et C^{14}) ou dans l'éther de pétrole (acide en C^9). L'anilide cristal-

lise ; onessore (dans le 1^{er} cas) ou l'on centrifuge (2^e cas). Il suffit de 2 ou 3 cristallisations troublées pour obtenir de magnifiques aiguilles soyeuses, à point de fusion net.

5. Pour identifier sans nul doute possible les anilides ainsi obtenus, j'ai d'abord pris leur point de fusion, puis je les ai mélangés avec l'anilide de l'acide gras pur correspondant. Le point de fusion du mélange doit être identique à celui de ses constituants : la présence d'un faible pourcentage d'anilide étranger abaisse considérablement le point de fusion du mélange.

CHAPITRE TROISIEME

RESULTATS

J'étudierai successivement les acides laurique, palmique et stéarique. A chacun correspond un carbure qui possède un atome de carbone en moins : j'indiquerai d'abord comment j'ai caractérisé l'acide long et l'acide court provenant de la coupure du carbure. Je donnerai ensuite les résultats relatifs à l'acide lui-même.

I. — DERIVES DE L'ACIDE LAURIQUE

A. — Carbure en C¹¹

J'ai ozonisé la fraction qui distille entre 82 et 92° sous 20 mm.

a) *Acide court* : Pour neutraliser la fraction entraînée à la vapeur il a fallu :

4,20 cm³ NaOH 0,35 N ;

l'entraînement a donc donné :

$$\frac{4,20 \times 0,352}{1,000} = \frac{1,478}{1,000} \text{ mol. d'acide.}$$

Le sel de sodium, séché à l'étuve, pèse à poids constant :

$$p = 0,121 \text{ g}$$

Le poids moléculaire calculé est donc :

$$\frac{121}{1,478} = 81,8$$

(l'acétate de sodium a un poids moléculaire de 82).

Par calcination au creuset de platine de 0,102 g de sel, j'ai obtenu un résidu pesant 0,0667 g

Le même poids d'acétate de sodium pur aurait donné 0,0659 g de carbonate de sodium.

Ces chiffres caractérisent nettement l'*acide acétique*.

b) *Acide long* : Pour neutraliser la solution alcoolique il a fallu :

$$37,0 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,465 \text{ N.}$$

Le sel de sodium sec pesant 3,1060 g, le poids moléculaire calculé est de :

$$\frac{3,1060 \times 1,000}{37,0 \times 0,465} = 180,8$$

(Le p.m. du pélargonate de Na est : $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{O}^2\text{Na} = 180$).

Point de fusion de l'anilide : 55°.

Point de fusion de l'anilide préparé à partir d'acide pélargonique pur et recristallisation dans l'éther de pétrole : 56°.

Point de fusion du mélange des deux anilides : 55°.

Conclusion :

Le carbure en C^{11} s'est coupé en deux fractions, l'une en C^2 , l'autre en C^9 . La liaison éthylénique est donc en position β :



B. — Acide en C^{12}

a) *Acide court* : La neutralisation de la phase aqueuse a exigé 93,3 cm³ de NaOH alcoolique 0,387 N.

Elle contient donc :

$$\frac{93,3 \times 0,387}{2 \times 1,000} = 1,805. 10^{-2} \text{ mol. de diacide.}$$

Le poids du sel de sodium est de :

après 3 h. à l'étuve à 100°.....	3,0980 g.
après 3 h. à l'étuve à 130°.....	2,8104 g.
après 4 h. à l'étuve à 140°.....	2,8054 g.
après 2 h. sous vide à 100°.....	2,6774 g.
après 3 h. sous vide à 100°.....	2,6774 g.

Le poids moléculaire de ce sel est de :

$$\frac{2,6774}{1,805 \cdot 10^{-2}} = 148,1$$

(Celui du malonate de sodium : 148).

Point de fusion de l'acide (pris au bloc Maquenne) : entre 130 et 134°. L'acide se décompose ou se sublime partiellement sans donner lieu à une fusion franche. Selon les auteurs consultés, l'acide malonique pur fondrait à 131 ou 132°.

b) *Acide long* : Pour neutraliser la phase huileuse, j'ai dû employer 34,9 cm³ de NaOH 0,385 N.

Il y a donc :

$$\frac{34,9 \times 0,385}{1,000} = \frac{1,345}{100} \text{ molécules d'acide.}$$

Poids du sel de sodium : 2,398 g.

$$\text{d'où le poids moléculaire : } \frac{2,398 \times 100}{1,345} = 178,2.$$

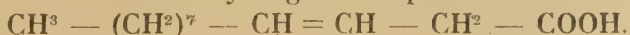
(Le poids moléculaire du pélargonate de sodium est de 180).

Point de fusion de l'anilide : 55°2.

Le produit obtenu par mélange avec l'anilide préparé à partir d'un acide pélargonique pur (F = 56°) fond à 55°.

Conclusion :

L'acide long est en C³, l'acide court en C³, l'acide laurique a donc été déshydrogéné en position 3-4.



II. — DERIVES DE L'ACIDE PALMITIQUE

A. — Carbure en C¹⁵

J'ai ozonisé le carbure, obtenu de la manière indiquée page 95 (fraction qui distille entre 130 et 140° sous une pression de 10-12 mm de Hg).

a) *Acide court* : Pour neutraliser la partie aqueuse entraînée à la vapeur, il faut 13,0 cm³ NaOH 0,23 N.

J'ai donc obtenu $13,0 \times 0,23 \cdot 10^{-3} = 2,99 \cdot 10^{-3}$ mol. de sel.

Poids de ce sel de Na : 0,2883 g.

$$\text{Poids moléculaire calculé : } \frac{0,2883 \times 1.000}{2,99} = 96,6.$$

(Poids moléculaire du propionate de sodium : 96).

b) *Acide long* : La neutralisation par 40,0 cm³ de soude alcoolique 0,23 N montre qu'il s'est formé :

$$40 \times 0,23 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. de sel}$$

dont le poids est de : 2,045 g.

Ces chiffres permettent de calculer le poids moléculaire de ce sel :

$$\frac{2,045 \times 1.000}{9,2} = 222,8.$$

(Poids moléculaire du laurate de sodium : 222).

Point de fusion de l'anilide : 74,9.

L'anilide préparé dans les mêmes conditions à partir de l'acide laurique pur fond à 75°6.

Le mélange des deux, cristallisé dans l'alcool, fond à 75°.

Conclusion :

Les deux fractions obtenues par rupture du carbure sont en C³ et en C¹².

Le carbure en C¹⁶ est donc déshydrogéné en position γ.

Il s'écrit :



B. — Acide en C¹⁶

a) *Acide court* :

La neutralisation de la phase aqueuse exige :

39,6 cm³ NaOH 0,394 N, soit $1,56 \cdot 10^{-2}$ mol. de soude ; il

s'est donc formé la moitié, soit $\frac{0,78}{100}$ mol. de sel du diacide.

Poids du sel de Na :

après 3 heures à l'étuve à 120° : 1,2907 g.

après 2 heures à l'étuve à 140° : 1,2656 g.

après 1 heure dans le vide à 100° : 1,2651 g.

après 3 heures dans les mêmes conditions : inchangé.

D'où son poids moléculaire :

$$\frac{1,2651 \times 100}{0,78} = 162,2.$$

Poids moléculaire du succinate de Na : 162.

Point de fusion de l'acide, déplacé de son sel de Na et cristallisé : 182-184°.

(La littérature attribue à l'acide succinique un point de fusion voisin de 183°).

b) *Acide long* : La neutralisation de la phase huileuse a exigé :

19,25 cm³ NaOH alc. 0,394 N, soit $0,758 \cdot 10^{-2}$ mol.

Le poids du sel de Na est :

après 3 h. à 120° 1,8040 g.

après 2 h. à 130° 1,6865 g.

à poids constant 1,6806 g.

D'où le poids moléculaire de ce sel :

$$\frac{1,6806}{0,758} \times 100 = 219,2.$$

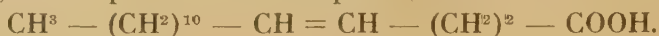
(Pour le laurate de Na, 222).

Le point de fusion de l'anilide est : F = 75°.

Le point de fusion du mélange avec l'anilide de l'acide laurique pur fondant à 75°6 est : F = 75°2.

Conclusion :

La double liaison, dans l'acide palmitique déshydrogéné, est en position 4-5. On peut le formuler :



III. — DERIVES DE L'ACIDE STEARIQUE

A. — Carbone en C¹⁷

J'ai traité à l'ozone la fraction qui distille entre 160 et 170° sous 12 mm.

a) *Acide court :*

J'ai neutralisé la partie entraînée à la vapeur par : 14,2 cm³ NaOH 0,468 N. Il s'est donc formé 6,65.10⁻³ mol. de sel, dont le poids est de 0,625 g.

D'où, pour le calcul habituel, le poids moléculaire de ce sel :

$$\frac{0,625 \times 1.000}{6,65} = 94.$$

(Le poids moléculaire du propionate de Na est de 96).

Par calcination de 0,3241 g de ce sel, on obtient un résidu pesant 0,1798 g. Le même poids de propionate pur aurait donné 0,1790 g de carbonate de Na.

b) *Acide long :*

J'ai employé, pour neutraliser la phase éthérée :

26,7 cm³ NaOH 0,35 N, soit 9,35.10⁻³ mol.

Le poids du sel de Na obtenu est de 2,321 g.

Ces chiffres donnent un poids moléculaire de :

$$\frac{2,321 \cdot 10^{-3}}{9,35} = 248,5.$$

(Le myristate de Na pèse 250 g par mol.).

Point de fusion de l'anilide : 83°.

Pour l'anilide préparé à partir d'un acide myristique pur, j'ai trouvé un point de fusion de 83°5. .

Le mélange des deux anilides fond à 83°4.

Conclusion :

Comme pour le carbure en C¹⁵, la double liaison du carbure en C¹⁷ est en position γ. On peut l'écrire :



B. — Acide en C¹⁸

a) *Acide court :*

J'ai neutralisé la phase aqueuse par :

38,3 cm³ NaOH 0,394 N, soit par 1,51.10⁻² mol.

Il y a donc la moitié, soit 0,75.10⁻² mol. de diacide.

Le sel desséché dans le vide jusqu'à poids constant pèse 1,2102 g. D'où son poids moléculaire :

$$\frac{1,2102 \times 100}{0,75} = 161,4.$$

(Le succinate de Na, on l'a vu, a un poids mol. de 162).

Point de fusion de l'acide déplacé de son sel : 184°.

b) *Acide long :*

La neutralisation de la phase huileuse par :

17,85 cm³ NaOH 0,394 N, soit 0,704.10⁻² mol. de soude, permet de calculer le poids moléculaire de ce sel qui pèse 1,7691.

$$\text{On a : } \frac{1,7691 \times 100}{0,704} = 251,6 \text{ (Le myristate de Na a un$$

p. m. de 250).

Point de fusion de l'anilide : 82°5.

Point de fusion du mélange avec l'anilide fondant à 83°5, préparé à partir d'acide myristique pur : 83°2.

CONCLUSION :

Comme pour l'acide précédent, la double liaison est en position 4-5. L'acide stéarique déshydrogéné a donc pour formule :



CONCLUSION

Les acides non saturés qui se forment dans l'action du Ni de Raney sur les acides saturés possèdent une double liaison dont la position varie en fonction de la longueur de la chaîne. La déshydrogénation de l'acide laurique donne le 3-4 dodécénoïque :



tandis que celle des acides palmitique et stéarique donne respectivement le 4-5 hexadécénoïque et le 4-5 octodécénoïque :



Cette différence s'explique, car l'énergie moyenne de la liaison C—H, qui est de l'ordre de 100 calories, varie certainement et peut-être beaucoup autour de cette valeur à l'intérieur des longues chaînes. Or, il est vraisemblable que la formation d'une double liaison par enlèvement de 2 H à la molécule saturée se produit là où les deux atomes d'hydrogène sont fixés sur 2 C voisins avec l'énergie de liaison minimum. La position de cette zone d'affinité minimum variant sans doute avec la longueur de la chaîne, il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les acides non saturés que j'ai obtenus soient déshydrogénés en position variable selon le cas.

On pourrait objecter qu'il y a eu isomérisation, déplacement ultérieur de la double liaison. L'on sait en effet que le Ni de Raney est souvent un agent actif d'isomérisation (qui, par exemple, transforme à froid les aldoximes en amides). Par ailleurs, les déplacements de double liaison s'observent fréquemment : Bauer et Krallis [32] ont

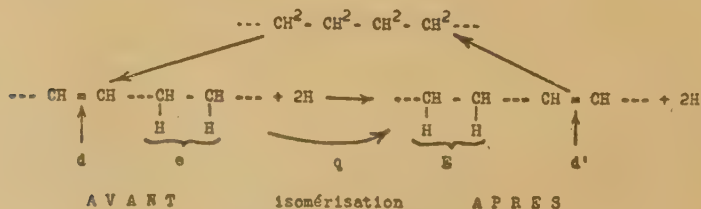
montré qu'en chauffant l'acide oléique 9-10 à 200° dans un courant d'azote en présence ou non de Ni, on trouve dans les produits entraînés de l'acide iso-oléique 10-11. De son côté, Moore [30] a observé la formation des acides iso-oléiques 8-9 et 10-11 au cours de l'hydrogénation de l'acide 9-10, etc... Mais, dans le cas qui nous intéresse, il ne semble pas qu'une isomérisation ait pu se produire, car :

— 1° une isomérisation de ce genre n'est jamais complète ; elle conduirait à des mélanges d'acides non saturés : or je n'ai jamais constaté la présence d'isomères dans les acides et les carbures éthyléniques que j'ai isolés ;

— 2° si l'isomérisation pouvait se produire sous des influences aussi minimes, il serait incompréhensible qu'elle n'ait pas lieu quand la molécule subit des transformations profondes (comme le passage de l'acide au carbure), alors que cette décarboxylation n'entraîne aucun déplacement de la double liaison ;

— 3° la thermodynamique peut le prouver, moyennant certaines hypothèses très vraisemblables :

Ce genre d'isomérisation se produit quand une double liaison se trouve dans une position instable et gagne une position de stabilité accrue. Un tel phénomène, et par conséquent le déplacement des atomes d'H qui l'accompagne, doit, conformément à la Thermodynamique, libérer de l'énergie utilisable. Appelons d et d' l'énergie de formation de la double liaison existant avant et après isomérisation, E et e la somme des énergies de liaison des deux H mobiles occupant respectivement la place de ces doubles liaisons :



L'isomérisation entraînera, comme le montre le schéma ci-dessus, une perte d'énergie moléculaire égale à :

$$q = E - e - d + d'.$$

Il est logique de supposer que l'énergie de liaison, E par exemple, de 2 atomes d'H, et l'énergie de formation d de la double liaison correspondante varient parallèlement. Les valeurs de E et d sont en moyenne de 200 et 70 calories [44]. On a donc à peu près :

$$q = \frac{2}{3} (E - e).$$

q étant positif comme nous l'avons vu, E est nécessairement supérieur à e : si l'isomérisation se produit, c'est que la double liaison n'occupait pas la position du minimum d'énergie dans la chaîne.

La double liaison s'établit définitivement là où les atomes d'H ont une moindre énergie de liaison. Cette condition réalisée dans le procédé de déshydrogénation que j'ai employé, la double liaison ne doit pas se déplacer. Des déplacements de double liaison deviendraient possibles s'il existait dans une longue molécule saturée des groupes de deux atomes d'hydrogène voisins, possédant sensiblement la même énergie de liaison, mais dans ce cas on obtiendrait des mélanges d'acides déshydrogénés, ce que je n'ai jamais observé.

Il est donc extrêmement vraisemblable que les positions des liaisons éthyléniques indiquées ci-dessus correspondent vraiment aux places où deux atomes d'H portés par des C contigus présentent l'énergie minimum de liaison avec la chaîne. Cela ne veut pas dire du reste que chacun de ces atomes a une énergie de liaison minimum, car l'un d'eux peut être lié plus solidement que l'autre, mais à l'ensemble des 2 liaisons doit correspondre une énergie nettement inférieure à la moyenne des liaisons C — H.

La position du minimum d'énergie de valence correspond aux carbones 4-5 pour les acides en C¹⁶ et C¹⁸, et aux carbones 3-4 pour l'acide en C¹². Cela n'a rien d'étonnant,

car les chaînes à 16 et 18 atomes de Carbone présentent entre elles de grandes analogies, mais par contre s'écartent beaucoup de la chaîne en C^{12} .

Les données actuelles de la physique moléculaire ne permettent pas encore de calculer à priori la position où doit se former la liaison éthylnique [36] dans les longues chaînes. Le résultat que j'apporte contribuera peut-être à faciliter ou vérifier ce calcul.

RESUME

Je me suis proposé d'étudier la déshydrogénation des acides gras supérieurs et de fixer la position de la double liaison obtenue.

1° J'ai constaté qu'en phase vapeur, en présence de Ni, la déshydrogénation ne se produit pas : la durée de contact vapeur-catalyseur est trop courte.

2° J'ai alors opéré en phase liquide. La déshydrogénation a lieu, et son importance varie avec la nature du catalyseur. Sur douze catalyseurs que j'ai comparés, toutes choses égales d'ailleurs, le Ni de Raney fournit la quantité la plus élevée de composés non saturés. C'est pourquoi je l'ai utilisé dans tous mes essais.

3° Les mesures que j'ai effectuées en fonction du temps et de la température m'ont montré que la quantité de produits éthyléniques formés croît en même temps que ces facteurs. Les gaz dégagés ne contiennent presque pas de carbures insaturés, mais du CO et du CO₂, ce dernier devenant le plus abondant au delà du 280°.

4° J'ai vérifié incidemment que la présence d'accepteurs (NiO, C²H⁴) n'améliore pas le rendement. L'agitation, de même, est absolument contraire à la réaction ; car, en répandant uniformément le catalyseur dans la masse du liquide, elle provoque des phénomènes de réhydrogénation. C'est pourquoi, dans la suite, j'ai disposé une mince couche d'acide gras au contact d'une grande surface de catalyseur répandue sur une faible épaisseur.

5° J'ai analysé les produits de la réaction. Ils contien-

nent en moyenne, au bout de 200 h. à 230° (à partir de 2 g de Ni pour 50 g d'acide gras) :

20 % de carbures (12 % éthyléniques, 8 % saturés).

4 % d'acide insaturé.

28 % d'acide saturé sous forme de sel de Ni.

8 % de cire.

2 % de stéarone.

Les gaz représentent 2 % de l'acide saturé initial, dont il reste 34 % à l'état libre.

6° J'ai essayé d'améliorer le rendement en acide éthylénique en opérant sur le stéarate d'éthyle, la tristéarine, et l'anhydride stéarique au lieu de l'acide lui-même. Ces composés se sont révélés de stabilité très voisine de celle de l'acide et m'ont donné les mêmes résultats. Ils mettent en évidence la déshydrogénation d'une longue chaîne carbonée et la réduction des acides en alcools par le Ni de Raney à la pression ordinaire, faits entièrement nouveaux [43].

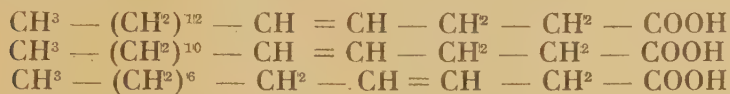
7° Le Ni de Raney enlève aux acides gras saturés une molécule d'H², qui réduit préférentiellement le carboxyle de l'acide éthylénique, en donnant une aldéhyde puis l'alcool isologue non saturé correspondant, que j'ai isolé.

L'aldéhyde comme l'alcool, suivant un mécanisme souvent cité, se décomposent en donnant du CO et le carbure homologue inférieur non saturé. Le carbure saturé provient en partie de la réhydrogénation de ce dernier, en partie de la décarboxylation des acides non-saturés.

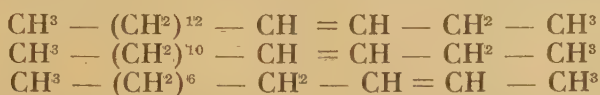
8° J'ai isolé les acides gras par l'intermédiaire de leur sel de soude. J'en ai séparé les acides non-saturés à l'état de dérivés bromés, à partir desquels, j'ai régénéré l'acide éthylénique.

9° J'ai fixé par ozonisation la place de la double liaison dans les acides et carbures insaturés. J'ai identifié les produits acides provenant de la coupure de l'ozonide, d'abord par alcalimétrie, puis par leur point de fusion ou celui de leur anilide.

10° La place de la double liaison dépend de la longueur de la chaîne. Elle se situe en position 4-5 pour les acides en C¹⁶ et C¹⁸, en position 3-4 pour l'acide en C¹² :



La position occupée par la double liaison dans les carbures correspond à celle des acides dont ils proviennent :



Ainsi se trouve fixée, au moins provisoirement, la place du minimum d'affinité de la liaison C—H dans certaines chaînes longues.

BIBLIOGRAPHIE

I. — DÉSHYDROGÉNATION DES CARBURES

- (1) A. V. GROSSE et V. N. IPATIEFF. — Catalytic Dehydrogenation of gaseous paraffins. *Ind. Eng. Chem.*, 269 (1940).
- (2) I. G. FARBENINDUSTRIE (15-6-33). — *Brevet germ.*, 578.567, cité par *Chem. Abst.*, 28, 776 (1934) : Dehydrogenation of hydrocarbons.
- (3) H. ADKINS, L. RICHARDS et J. W. DAWIS. — Catalytic Dehydrogenation of hydroaromatics compounds with Benzol. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1.320-25 (1941).

II. — DÉHYDROGÉNATION DES ACIDES GRAS

- (4) HÉBERT Alex. — Action de métaux à haute température sur les acides gras. *Bull. Soc. Chim.* (3), 29, 316 (1903).
HÉBERT Alex. — Sur le mécanisme de l'action exercée par la poudre de Zn à haute température sur les acides gras. *Ibid.*, p. 322 (1903).
- (5) Harold A. LEVEY. — Dehydrogenating fatty substances. *Am. Patent*, N° 1.374.589. Cité par *Chem. Abst.*, 15, 2.742 (1921).
Harold A. LEVEY. — Verfahren zum Dehydrogenisieren von Fettsauren und ihren Glyceriden. *Chem. Zentral.*, 4, 145 (1921).
- (6) W. NORMANN. — Catalytic Hydrogen cleavage. *Chem. Umschau*, 30, 3-5 (1923), cité par *Chem. Abst.*, 17, 1.344-45 (1923).
- (7) K. H. BAUER et J. MITSOTAKIS. — Uber Iso-ölsaure. *Chem. Umschau*, 35, 136 (1928).
- (8) N. TZONEV et V. YAVNEL. — Masloboino-Zhirovoe-Delo, N° 62-3-19 (1930), cité par *Chem. Abst.*, 26, 325. Dehydrogenation of Fats.

- (9) T. SUZUKI et T. KURITA. — A trial to remove H from higher fatty acids. *Sci. Papers Inst. Phys. Research*, Tokio. Suppl. 9, 5-6 (1928).
- (10) G. KITA, T. MASUME et K. KINO. — Beobachtung über die Dehydrierungswirkung des Nickelkatalysators mit Kupfer. *Chem. Umschau*, **31**, 165 (1924).

III. — CHALEURS DE COMBUSTION

- (11) BUREAU OF STANDART. — March 1947.
- (11 b) SCHJAENBERG. — Die Verbrennungswärmen einiger Fettsäuren und Ester. *Zeitsch. Phys. Chem.*, A **172**, 229-231 (1935) ; A **175**, 342-344 (1936).
- (12) STOHMANN. — Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen. *Zeitsch. Phys. Chem.*, **10**, 416 (1892).
STOHMANN. — Ueber die Wärmewert der aliphatischen Säuren. *Journal für prak. Ch.* (2), **49**, 107 (1894).

IV. — MÉTAUX ACTIFS

- (13) O. BRUNCK. — Ueber die Einwirkung von hydroschwefeligsäuren Natrium auf Metallsalze. *Lieb. Ann.*, **327**, 240 (1903).
- (14) L. GATTERMANN. — Untersuchungen über Diazoverbindungen. *Ber.*, XXIII, 1.219 (1890).

V. — NICKEL DE RANEY

- (15) COVERTS et ADKINS. — Nickel by the Raney-process. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4.116 (1932).
- (16) R. PAUL et G. HILLY. — Sur la préparation du Ni de Raney. *Bull. Soc. Chim.* (5), **3**, 2.330 (1936).
- (17) R. PAUL. — Le Ni de Raney, conférence. *Bull. Soc. Chim.* (5), **7**, 296 (1940).
- (18) *Idem.*, page 335.
- (19) R. PAUL. — Action du Ni de Raney sur les alcools. *Bull. Soc. Chim.* (5), **8**, 507 (1941).
- (20) R. PAUL. — Action du Ni de Raney sur les alcools. *C. R.*, **208**, 1.319 (1939).
- (21) L. PALFRAY et SABETAY. — Déshydrogénation catalytique par le Ni. *C. R.*, **208**, 109-112 (1939).

VI. — OBTENTION DES ALCOOLS

- (22) W. NORMANN. — Ueber die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe. *Zeitsch. angew. Chem.*, **35**, 715 (1935).
- (23) H. ADKINS et K. FOLKERS. — The catalytic Hydrogenation of esters to alcohols. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1.095 (1931) ; II. *Ibidem.*, **54**, 1.145 (1932).
- (24) W. SCHRAUTH, O. SCHENCK, K. STICKDORN. — Ueber die Herstellung von Kwstf. und Alkoholen durch Hochdruck-Reduktion von Fettstoffen. *Ber.*, **64**, 1.314 (1931).
- (25) O. SCHMIDT. — Die katalytische Hydrierung der Carboxylgruppe. *Ber.*, **64**, 2.051 (1931-2).
- (26) H. GAULT et L. PALFRAY. — Sur la pyrolyse des alcools gras supérieurs. *C. R.*, **209**, 999 (1940).
- (27) Hsu. — Pyrolyse de l'undécane. *Ann. Chim.*, **18**, 185-249 (1943).
- (28) W. POOL. — Solubilities of some satd. aliph. Hydrocarbons. *J. of org. Chem.*, **9**, 319 (1944).
- (29) Elmer J. BADIN. — Catalytic dehydr. Conversion of Alcohols to Aldehyde, Paraffine, Olefine. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1809 (1943).

VII. — ISOMÉRISATION

- (30) MOORE. — The formation of solid iso-oleic acid by the hydrog. of ordin. liquid oleic acid. *J. Soc. Chim. Ind.*, **38**, 320 T. (1919).
- (31) K. H. BAUER. — Die gehärteten Fetten in der Lebensmittelchemie. *Zschft. Unters. Lebensm.*, **68**, 38 (1934).
- (32) K. H. BAUER et M. KRALLIS. — Migration of the double bond of oleic acid during Hydrogenation. *Chem. Umschau.*, **38**, 201 (1931).
- (33) K. H. BAUER. — Ueber das chinesische Holzöl. *Chem. Umschau.*, **33**, 53 (1926).
- (34) SÜEN et FAN. — Catalytic Degradation of Heptaldehyd in vapor phase. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1.460 (1942) et **65**, 1.244 (1943).
- (35) BROOKS et HUMPHREY. — Isomerisation des Olefines. *J. Am. Chém. Soc.*, **40**, 832 (1918).
- (36) J. BARRIOL et J. CHAPELLE. — Contribution à l'étude des vibrations des longues chaînes carbonées. *J. Phys. Rad.*, janvier 1947.

VIII. — DIVERS

- (37) H. WHEELER, W. RIEMENSCHNEIDER, Ch. SANDO. — Prep. Prop. and Thiocyanogen Absorption of Triolein and Trilinolein. *J. Biol. Chem.*, **132**, 687 (1940).
- (38) E. ERDMANN et F. BEDFORT. — Ueber die im Leinöl enthaltene Linolensäuren. *Ber.*, **42**, 1.324-1.334 (1909).
- (39) S. H. BERTRAM. — Die Darstellung reiner Olsäuren. *Rech. Trav. Chim. P.B.*, **46**, 397 (1927).
- (40) A. GRÜN et J. JANKO. — Séparation des acides gras saturés des acides non-saturés. *Chim. Ind.*, **642** D., 1.178 (1922).
- (41) D. HOLDE. — Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin, 577 (1933).
Jean CHARTROU. — Pétroles. A. Colin (1931).
- (42) MANGRANE. — Huiles et graisses (1933).
Ubbelohde's Handbruch der Oel und Fette, 2^e édit. (1932).
- (43) E. RAYMOND et J. MORETTI. — La Déshydrogénation catalytique des acides gras. *C. R.*, **272**, 893 (1946).
- (44) SLATER. — Introduction to Chemical Physics, p. 433.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
Travaux antérieurs	11
Etude thermodynamique	17

PREMIÈRE PARTIE

ETUDE DES CATALYSEURS METALLIQUES DE DESHYDROGENATION

CHAPITRE I. — <i>Essais en phase vapeur</i>	25
1. Appareil. Préparation des catalyseurs	25
2. Appareil à distillation continue	28
3. Résultats et Conclusions	29
CHAPITRE II. — <i>Essais en phase liquide</i>	31
A. Préparation des catalyseurs	31
B. Expériences	33
C. Résultats	36
Conclusions	38

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DES PRODUITS DE LA REACTION ET DE SON MECANISME

CHAPITRE I. — <i>Etude préliminaire</i>	43
Préparation du catalyseur	45
1. Influence de la température et du temps	48
2. Influence de l'agitation du catalyseur	51
3. Influence d'un accepteur	53
Conclusion	55

CHAPITRE II. — <i>Etude détaillée de la réaction</i>	57
1. Etude des gaz	59
2. Etude des liquides	63
3. Etude de la phase solide	64
Conclusion	75
CHAPITRE III. — <i>Essais d'amélioration du rendement</i> ..	77
1. Entraînement par l'azote	78
2. Emploi d'un accepteur	78
3. Emploi du stéarate d'éthyle	79
4. Emploi de la tristéarine	81
5. Essais sous pression	83
6. Emploi de l'anhydride stéarique	86
Conclusion	89
CHAPITRE IV. — <i>Déshydrogénation des acides laurique et palmitique</i>	91
1. Acide laurique	92
2. Acide palmitique	94
Conclusions sur la déshydrogénation	97

TROISIÈME PARTIE

LOCALISATION DANS LA CHAÎNE DE LA LIAISON ETHYLENIQUE

CHAPITRE I. — <i>Séparation de l'acide déshydrogéné</i>	107
1. Elimination des produits non acides	107
2. Séparation des deux acides	108
CHAPITRE II. — <i>Rupture de la double liaison</i>	113
1. Cas des carbures	116
2. Cas des acides	118
CHAPITRE III. — <i>Résultats</i>	121
1. Dérivés de l'acide laurique	121
2. Dérivés de l'acide palmitique	124
3. Dérivés de l'acide stéarique	126
CONCLUSION	129
Résumé	133
Bibliographie	137

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**RELATIONS ENTRE LE SPECTRE D'ABSORPTION
INFRA-ROUGE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE
DES COMPOSES ORGANIQUES**

Vu et approuvé :

Marseille, le 13 Janvier 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. TRAYNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille,

Jules BLACHE.

Imprimerie
BOSC Frères
C. O. L. 31.2186
42, Quai Gailleton — LYON

